

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PISA



Corso Di Laurea Magistrale: Chimica Industriale (LM-71)

Curriculum: Materiali

Tesi di laurea:

**Incremento dell'efficienza energetica di Celle a
Combustibile alimentate a formiato mediante l'utilizzo di
nuovi materiali elettrocatalitici e polimerici**

**Improvement of the energy efficiency of Direct Formate
Fuel Cells through the use of new electrocatalytic and
polymeric materials**

Candidato:

Ruggeri Jacopo

Relatore:

Prof. Andrea Pucci

Controrelatrice:

Prof.ssa Tiziana Funaioli

Relatore esterno:

Dott. Hamish A. Miller

Anno Accademico 2015/2016

Una vita senza ricerca non è degna per l'uomo di essere vissuta

(da "Apologia di Socrate", Platone)

SOMMARIO

1	INTRODUZIONE.....	1
1.1	La questione energetica.....	1
1.1.1	Energia da fonti fossili.....	1
1.1.2	Fonti rinnovabili	2
1.1.3	Vettori energetici	3
1.1.4	Acido formico	5
1.2	Pile a combustibile	6
1.2.1	Generalità e aspetti tecnologici.....	6
1.2.2	Caratteristiche e classificazione.....	10
1.2.3	Pile a combustibile a formiato diretto (DFFC)	16
1.2.4	MEA (<i>Membrane Electrode Assembly</i>).....	17
1.3	SCOPO DELLA TESI	23
2	CATALIZZATORI ANODICI PER DFFC A BASE DI PALLADIO SU CERIA.....	25
2.1	Introduzione	25
2.1.1	Principi elettrochimici.....	25
2.1.2	La scelta del catalizzatore	27
2.2	Parte sperimentale	30
2.2.1	Sintesi elettrocatalizzatore anodico	30
2.2.2	Caratterizzazione morfologico-strutturale	31
2.2.3	Caratterizzazione elettrochimica in semicella	32
2.2.4	Caratterizzazione spettroelettrochimica.....	34
2.2.5	Caratterizzazione elettrochimica in cella completa	35
2.2.6	Analisi combustibile esausto tramite HPLC	40
2.3	Risultati e discussione	41
2.3.1	Caratterizzazione morfologica-strutturale	41
2.3.2	Caratterizzazione elettrochimica in semicella	43
2.3.3	Caratterizzazione spettroelettrochimica.....	46
2.3.4	Caratterizzazione elettrochimica in cella completa	47

2.3.5	Analisi del combustibile esausto mediante HPLC.....	53
2.4	Conclusioni	53
3	IONOMERI COME ADDITIVI PER L'ELETTROCATALIZZATORE ANODICO	55
3.1	Introduzione	55
3.1.1	La scelta dello ionomero.....	56
3.2	Parte sperimentale	58
3.2.1	Sintesi.....	58
3.2.2	Caratterizzazione	66
3.3	Risultati e discussione	70
3.3.1	Analisi spettroscopica $^1\text{H-NMR}$	70
3.3.2	Analisi cromatografica su gel di permeazione (GPC)	72
3.3.3	Analisi spettroscopica FT-IR	74
3.3.4	Analisi termogravimetrica (TGA)	75
3.3.5	Analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC).....	76
3.3.6	Analisi di diffrazione di raggi-X su polveri (XRPD)	78
3.3.7	Caratterizzazione elettrochimica in cella completa	79
3.4	Conclusioni	84
4	CONCLUSIONI FINALI.....	86
5	BIBLIOGRAFIA	88

1 INTRODUZIONE

1.1 LA QUESTIONE ENERGETICA

1.1.1 Energia da fonti fossili

La storia dell'uomo è sempre stata caratterizzata dalla continua ricerca, controllo e sfruttamento di fonti energetiche per il proprio sostentamento, sopravvivenza ed evoluzione. Il trasporto di informazioni e le comodità dell'essere umano, proprie dei tempi moderni, sono poi divenuti nuovi motivi per cercare di ottimizzare l'impiego delle sorgenti di energia a nostra disposizione. Tali fonti si dividono in rinnovabili e non-rinnovabili, a seconda che esse abbiano la capacità di rigenerarsi ciclicamente in una scala dei tempi utile o meno. A partire dal diciannovesimo secolo sono state le risorse fossili (carbone, gas naturale, e petrolio in maggior misura) a garantire un grandissimo sviluppo economico, tecnologico e demografico ^[1,2,3]. I vantaggi sono da ricercarsi nell'*elevata densità energetica* di queste fonti (ad esempio il metano possiede una densità energetica di $55,6 \text{ MJ kg}^{-1}$), nonché nella loro *facile ed economica estrazione e trasporto*. Effettivamente ogni attività del mondo industrializzato è attualmente collegata direttamente o indirettamente a questa tipologia di risorse. Benchè le fonti fossili abbiano permesso lo sviluppo massivo della civilizzazione in tempi relativamente brevi, esse hanno tuttavia costretto l'umanità alla dipendenza da tali fonti, una dipendenza dalla quale risulta ancor oggi difficile svincolarsi. Inoltre i loro indiscussi vantaggi sono bilanciati da evidenti problematiche.

In primis la *finitezza*, che rappresenta, per definizione stessa, il loro grande limite. La velocità del loro consumo, infatti, risulta più elevata di quella della loro naturale rigenerazione. L'andamento hubbertiano della capacità di sfruttare il petrolio rappresenta una chiara esemplificazione di tale affermazione ^[4].

In secondo luogo la *sicurezza energetica*. L'accesso e la distribuzione delle fonti energetiche sono fortemente sbilanciati, in quanto esistono nazioni, soprattutto quelle in via di sviluppo, costrette a importare gran parte delle risorse necessarie al funzionamento della loro economia e industria. Questi paesi risultano pertanto soggetti

e schiavi delle fluttuazioni del prezzo delle materie prime (naturali o pilotate che siano), con conseguenti ripercussioni negative sui sistemi economici dei paesi importatori, causando un aumento generalizzato dei prezzi, diminuzione dei consumi, diminuzione della produzione industriale, aumento della disoccupazione e un aumento dei debiti degli stati per sostenere i consumi e lo stato sociale di ciascuna nazione. Tutto questo ha condotto in passato e continua a condurre tutt'oggi a tensioni sociali, nonché a veri e propri interventi di natura militare ^[5-14].

Infine c'è da considerare la non meno importante **questione ambientale**. L'attività umana, e in particolar modo lo sfruttamento delle risorse fossili, risulta avere un impatto non banale sulla composizione dell'atmosfera terrestre, in particolare: la concentrazione di gas serra (quali CO₂, CH₄, N₂O) trasparenza ottica dell'atmosfera, la concentrazione e la composizione del particolato atmosferico. Questa influisce a sua volta sui bilanci termici che regolano osservabili ambientali e meteorologici quali le temperature, le quantità di precipitazioni, la nuvolosità, la temperatura degli oceani, la distribuzione e lo sviluppo di piante e animali ^[15]. Se poi aggiungiamo la possibilità di generare piogge acide dovute a produzione di SO_x e NO_x, con conseguente ripercussioni su foreste e sullo strato di ozono, e i possibili danni per la salute umana, dal cancro alle malattie respiratorie e cardiovascolari ^[3,16,17] il quadro diventa quanto mai critico e insostenibile.

1.1.2 Fonti rinnovabili

Per fonti rinnovabili si intendono quelle che hanno la caratteristica di rigenerarsi o non sono "esauribili" nella scala dei tempi della civilizzazione umana e, per estensione, il cui utilizzo non pregiudica le risorse naturali per le generazioni future (sostenibilità) ^[18]. Sono comunemente considerate fonti rinnovabili l'energia idroelettrica, l'energia solare, l'energia eolica, l'energia delle maree, l'energia geotermica, l'energia dei gradienti salini ^[19,20], la biomassa. L'energia solare ad esempio può essere sfruttata direttamente come termica o nel fotovoltaico, oppure può essere convertita in vettori energetici, come combustibili liquidi dalla fissazione della CO₂ in composti organici mediante processi di fotosintesi. Le fonti rinnovabili rappresentano i principali candidati a sostituire l'energia derivata dal fossile.

Gli indiscussi vantaggi vanno ricercati nella velocità di rigenerazione, che supera quella del loro consumo (andamento non hubbertiano quindi), il che li rende potenzialmente *inesauribili*.

La loro *diffusione* e *abbondanza* ne consente inoltre uno sfruttamento ubiquitario, e non solo presso aree specifiche, superando così il problema della sicurezza energetica precedentemente esposto.

Tali fonti sono poi alla base della cosiddetta *Green Economy*, in quanto hanno un *impatto ambientale* molto più basso rispetto alle fonti fossili ^[21,22,23]. Tuttavia questi vantaggi sono scompensati da degli inconvenienti degni di nota. Infatti, per nostra sfortuna, non esiste ancor oggi una tecnologia o processo in grado di sfruttare a pieno e in maniera economica l'incredibile accumulo energetico potenzialmente estraibile dalle fonti rinnovabili ^[3].

Il problema della *bassa efficienza* rappresenta quindi uno dei maggiori ostacoli alla sostituzione delle fonti energetiche tradizionali, che posseggono già una filiera importante di produzione, il che le rende più competitive, data anche la facilità ed economicità della loro estrazione, trasporto, accumulo e utilizzo.

La *discontinuità* del loro approvvigionamento rappresenta un altro importante svantaggio. Il vento e il sole sono forse gli esempi più lampanti di questa intermittenza e non programmabilità delle fonti rinnovabili ^[24]. Ad esempio dopo il tramonto, quando non incide più la radiazione solare, ma la necessità di elettricità rimane, anzi cresce, necessiterei di un impianto per l'accumulo di energia elettrica, ma l'attuale rete elettrica ne è sprovvista, così come è attualmente concepita. Oppure potrei ricorrere all'affiancamento di una centrale convenzionale (ad esempio a carbone) di pari potenza a quella rinnovabile installata, che, posta in standby, sia pronta a compensare le richieste di energia elettrica.

1.1.3 Vettori energetici

Un vettore energetico è un materiale, dispositivo, o composto chimico in grado di accumulare l'energia generata e di rilasciarla, a richiesta, in specifici luoghi e tempi. Deve possedere determinate caratteristiche:

- densità di energia più elevata possibile
- facilità di produzione, accumulo e distribuzione
- larga disponibilità e costi ragionevoli
- tossicità e pericolosità equivalente o inferiore a quella dei combustibili tradizionali

L' **idrogeno** rappresenta forse il vettore energetico più studiato dato che risulta essere il combustibile dalla più elevata densità energetica gravimetrica ($140,4 \text{ MJ kg}^{-1}$ contro i $48,6$ del gasolio). Tuttavia ha una bassa densità volumica energetica (10 kJ m^{-3}), e ciò comporta che deve essere compresso a oltre 200 bar per poter essere stoccato. I problemi di sicurezza riguardano non solo l'accumulo, ma anche il suo trasporto, limitandone le applicazioni nel settore dell'autotrazione. Non meno importante il problema della sua produzione, che avviene o per via elettrolitica, anche da fonti rinnovabili, ma che ha un costo non sostenibile in termini di energia ($50\text{-}60 \text{ kWh kg}_{\text{H}_2}^{-1}$)^[25,26] e di denaro (5€ kg^{-1})^[27,28,29], o per “*steam reforming*” o gassificazione a partire da fonti fossili. Ciò comporta un vantaggio in termini economici ma ripropone i soliti inconvenienti in termini di sostenibilità ambientale. Il 50% della sua produzione ($5 \times 10^{11} \text{ Nm}^3/\text{anno}$) viene quindi utilizzato per la produzione di ammoniaca, il resto per la sintesi di urea e fertilizzanti, relegandone solo una piccola percentuale a usi di nicchia, in qualità di combustibile per razzi e pile a combustibile.

Altri vettori energetici largamente indagati sono gli **alcoli**, quali metanolo, etanolo, etilen glicole, glicerolo, che posseggono una buona densità energetica (ad es. $\text{MeOH } 20 \text{ kJton}^{-1}$), ed essendo liquidi sono meno pericolosi e più facilmente trasportabili, meno costosi (con filiere produttive già attive) e ottenibili da fonti rinnovabili, quali la biomassa. Il bioetanolo, in particolare, può essere prodotto dalla cosiddetta “biomassa di seconda generazione”, ovvero dall'idrolisi di scarti ligninocellulosici e urbani, superando il problema del conflitto “fuel vs food”^[30,31]. Inoltre lo sfruttamento della biomassa per la produzione di bioalcoli ha un impatto sulle emissioni di CO_2 quasi-zero, in quanto la CO_2 prodotta viene fissata nuovamente tramite la fotosintesi per produrre nuova biomassa, e non va ad alimentare il quantitativo di gas serra^[32]. Tuttavia bisogna anche fare delle considerazioni per quel che riguarda la più bassa efficienza energetica

* Nm^3 : corrisponde alla quantità di sostanza che occupa un metro cubo in condizioni normali, ed è equivalente alla quantità di sostanza contenuta in 1 m^3 alla temperatura di 0°C ($273,15 \text{ K}$) ed alla pressione assoluta di $1,01325 \text{ bar}$

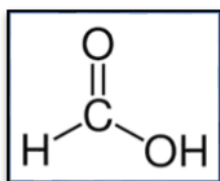
di questi vettori rispetto, ad esempio, ai combustibili tradizionali. Infatti bisogna valutare non solo l'energia che è potenzialmente estraibile, ma anche quella effettivamente investita per produrli, in termini di estrazione, trasporto, stoccaggio e utilizzo. Il parametro EROEI (*Energy Return On Energy Invested*) descrive bene l'ammontare di energia che una fonte può rendere rispetto all'energia spesa per ottenere la fonte stessa:

$$EROEI = \frac{\text{Energia ricavata}}{\text{Energia spesa}}$$

Un guadagno energetico sarà ottenibile quindi solo con un valore di EROEI almeno superiore a 1. Il petrolio ha un valore attorno a 40^[33]. L' EtOH prodotto da biomassa di prima generazione, come il mais, ha un valore EROEI <1, mentre quello prodotto da biomassa di seconda generazione è di 38^[3].

Da qui la necessità di trovare il giusto vettore energetico, che racchiuda in sé i vantaggi sopracitati, in termini di sicurezza e di impatto ambientale, di facilità nella produzione, trasporto e accumulo, di buona densità energetica, e di costo sia a livello economico che di energia spesa per il suo ottenimento.

1.1.4 Acido formico



- Punto ebollizione : 100.8 °C
- Densità energetica : 6.2 MJ/kg
- Flash point : 48 °C
- Limiti esplosività : 12-38 % vol
- Prezzo : 0.6 €/L
- Produzione : 6 · 10⁵ t/y

L'acido formico, in qualità di vettore energetico, rappresenta forse il giusto compromesso fra gli esempi precedentemente riportati. La sua **densità energetica** (6,2 MJ kg⁻¹) può essere infatti paragonata a quella degli alcoli (EtOH 30 MJ kg⁻¹, MeOH 20 MJ kg⁻¹), così come la facilità del suo stoccaggio e trasporto (contrariamente all'idrogeno). Ma rispetto agli alcoli citati esso non è infiammabile, non è tossico, e i suoi sali non sono corrosivi. Il prezzo dell'acido formico, così come il suo valore EROEI, è molto variabile, e tale oscillazione dipende in gran parte dal suo sistema di

produzione. Lo si può infatti ottenere attraverso tre vie principali: come sottoprodotto nel processo Monsanto (**carbonilazione del metanolo**) per l'ottenimento dell'acido acetico; dalla **biomassa** (meglio se di seconda generazione) ^[34], oppure per **riduzione catalizzata dell'anidride carbonica** ^[35,36]. Le sue caratteristiche gli consentono di trovare utilizzi nei più disparati settori applicativi ^[37,38]. L'impiego principale (34%) è in qualità di additivo e conservante per il mangime animale. Nel campo conciarario (32%) e del tessile (13%) fissa bene il colore (è agente fissante, tramite legami ionici i suoi sali rendono insolubile il colorante ionico, anch'esso depositato sulla superficie del tessuto, e quindi scolorisce meno quando si lava). Trova uso come intermedio in molti preparati farmaceutici (5%), e in biocidi (4%), nonché come correttore di pH nella nutrizione (1%). Più di nicchia sono invece le sue applicazioni come plasticizzante, additivo nei fluidi da perforazione, e nei prodotti di cosmetica, così come il suo impiego in qualità di vettore energetico nelle pile a combustibile.

Proprio l'utilizzo del suo sale *formiato di potassio* in **celle a combustibile**, al fine di generare energia elettrica riguarderà questo progetto di ricerca.

1.2 PILE A COMBUSTIBILE

1.2.1 Generalità e aspetti tecnologici

Una cella a combustibile è un *dispositivo elettrochimico*, che, attraverso reazioni di ossido-riduzione, è in grado di convertire la differenza di energia libera di un sistema combustibile-comburente e i loro prodotti direttamente in energia elettrica. Elettrochimicamente esso ha un comportamento analogo a quello delle pile galvaniche, ma a differenza di esse non esaurisce la sua carica fintanto che il combustibile o il comburente è presente rispettivamente all'anodo e al catodo. Il maggior pregio è dunque la trasformazione diretta in energia elettrica dell'energia sprigionata dalla reazione di ossido-riduzione, senza passare attraverso forme di energia intermedie. Ciò permette di ottenere rendimenti reali intorno al 50%. Le macchine termiche invece utilizzano il calore prodotto dalla reazione di combustione per generare lavoro meccanico (*Figura 1*), che successivamente viene trasformato in lavoro elettrico ^[39,40]. Il rendimento complessivo di questa trasformazione di energia, che nei sistemi comuni ha valori intorno al 25% è quindi limitato dal ciclo termodinamico ^[41].

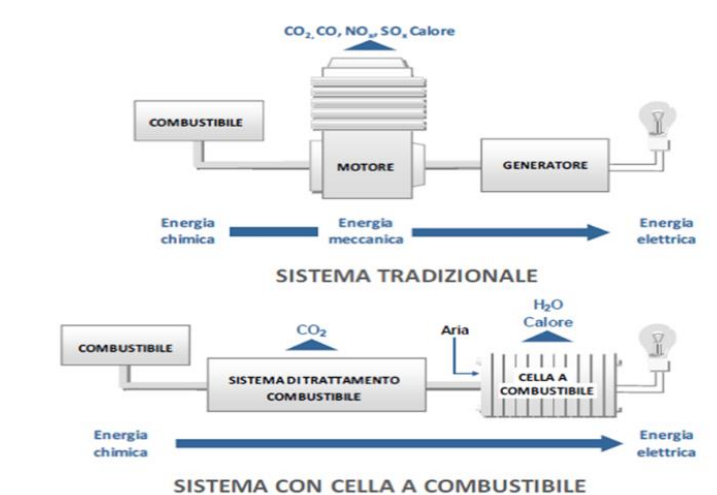


Figura 1: confronto tra un sistema tradizionale e una pila a combustibile per la generazione di energia elettrica

Nonostante la comunità scientifica abbia iniziato ad interessarsi a questi sistemi solamente in tempi recenti, la storia di questi dispositivi è piuttosto datata, dato che il primo sistema riportato in letteratura risale addirittura al 1839 ad opera di Sir William Robert Grove (1811 – 1896) pubblicato sul *Philosophical Magazine* ^[42,43]. Nello stesso periodo, gli inventori Nicholson e Carlisle, interessati dagli esperimenti di Alessandro Volta sull'elettricità, realizzarono il primo prototipo di elettrolizzatore capace di decomporre la molecola di acqua in ossigeno e idrogeno utilizzando energia elettrica. L'esperimento di Grove provò che era possibile anche la reazione opposta, cioè la produzione di acqua ed elettricità partendo da ossigeno e idrogeno mediante l'ausilio di elettrodi di platino (*Figura 2*).

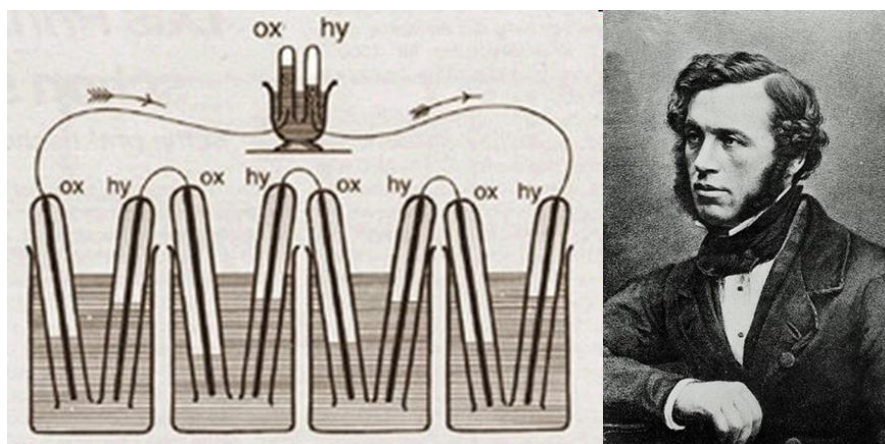


Figura 2: prima cella a combustibile ad opera di Sir William Robert Grove, denominata batteria a gas

Una singola cella produce normalmente una tensione di circa 0,7 V e correnti comprese tra 300 e 800 mA cm⁻², quindi per ottenere la potenza e il voltaggio desiderato, più celle vengono disposte in serie, mediante piatti bipolari, formando il cosiddetto “stack” (Figura 3).

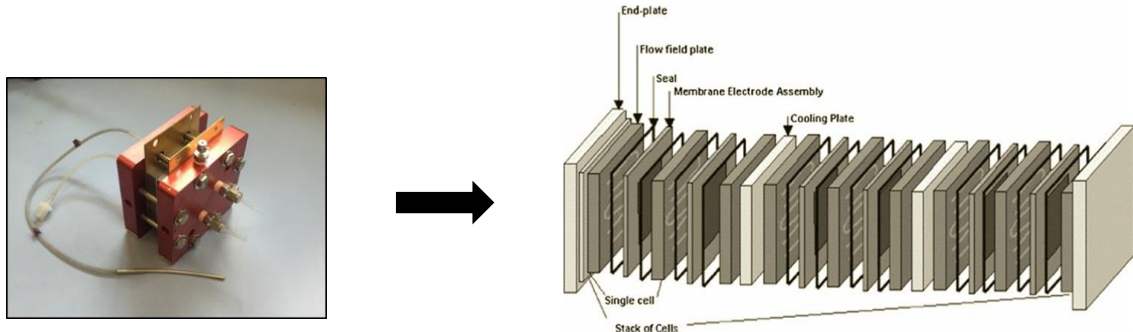


Figura 3: singola cella a combustibile (prototipo realizzato in laboratorio) e rappresentazione schematica di un possibile stack costituito da più celle

Una cella a combustibile (Figura 4) è costituita da un anodo, su cui avviene la reazione di ossidazione del combustibile (polo negativo, -), da un catodo sul quale avviene la riduzione dell'ossigeno (polo positivo, +) e da un elettrolita che garantisce l'elettroneutralità del sistema e la separazione spaziale fra i due compartimenti. L'elettrolita permette infatti la migrazione degli ioni fra anodo e catodo ma non il passaggio degli elettroni. Nella maggior parte dei casi è costituito da una membrana polimerica a scambio protonico (*Proton Exchange Membrane*) o anionico (*Anion Exchange Membrane*) [40].

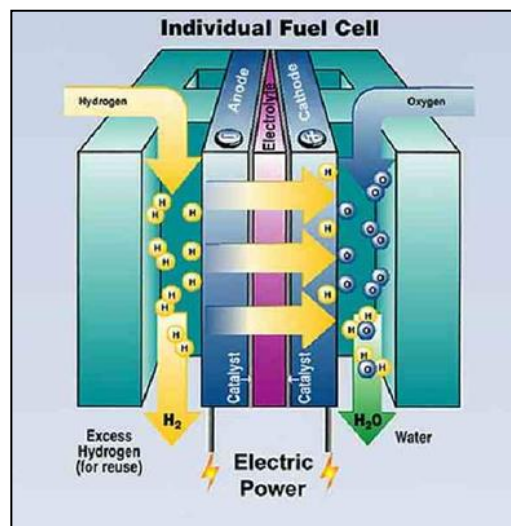
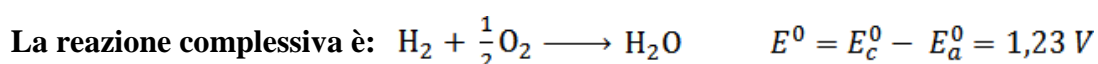
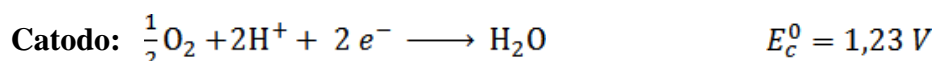


Figura 4: schema di funzionamento di una cella a combustibile alimentata a idrogeno

La separazione spaziale delle reazioni elettrochimiche instaura una differenza di potenziale elettrico fra i due poli del dispositivo e forza il passaggio degli elettroni dall'anodo al catodo attraverso il circuito esterno di collegamento, generando così una corrente elettrica in grado di compiere lavoro^[3].

Di seguito vengono riportate le reazioni elettro-chimiche che avvengono all'anodo e al catodo di una cella a combustibile (o *Fuel Cell*) con elettrolita a scambio protonico:



Per aumentare l'efficienza del sistema e la corrente prodotta, la cinetica delle reazioni elettrochimiche è velocizzata dalla presenza di un catalizzatore, detto elettrocatalizzatore, sulla superficie dell'anodo e del catodo. Il catalizzatore deve avere una struttura porosa in modo da garantire un'elevata area superficiale: più ampia è la superficie di contatto tra i reagenti e la fase attiva, maggiore è la quantità di corrente elettrica prodotta. Un materiale catalitico molto utilizzato in questi dispositivi è il platino^[44], di dimensioni nanometriche e altamente disperso in modo da presentare un'elevata area superficiale. Il platino, tuttavia, oltre ad essere un metallo molto raro e costoso è anche estremamente sensibile all'avvelenamento da parte del CO, anche se presente in tracce nel gas di alimentazione della *Fuel Cell*. Questo problema in particolare avviene se le *Fuel Cells* sono alimentate da idrogeno proveniente da steam reforming di idrocarburi.

I vantaggi di questa tecnologia possono essere così riassunti:

- ☐ *Elevata efficienza: 40-60 %*
- ☐ *Modulabilità della potenza erogabile*
- ☐ *Bassissimo impatto ambientale*
- ☐ *Affidabilità e sicurezza energetica*
- ☐ *Durevolezza*

1.2.2 Caratteristiche e classificazione

Normalmente esse vengono classificate sulla base dell'*elettrolita* utilizzato e si suddividono in celle alcaline (AFC), ad elettrolita polimerico (PEFC), ad acido fosforico (PAFC), a carbonati fusi (MCFC), ad ossidi solidi (SOFC), oppure vengono classificate come celle a bassa o ad alta temperatura secondo la *temperatura* di esercizio che hanno durante il funzionamento (*Figura 5*).

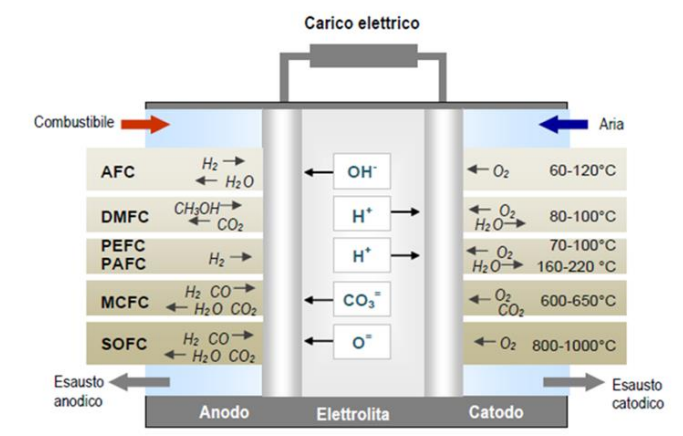


Figura 5: tipologie di celle a combustibile, con rispettivo elettrolita impiegato e temperatura di esercizio

Il tipo di elettrolita utilizzato influenza molti fattori tra cui l'intervallo di temperatura operativo, il tipo di ioni e la direzione in cui diffondono attraverso la cella, la natura dei materiali di costruzione, la composizione dei gas reagenti, le modalità di smaltimento dei prodotti di reazione, le caratteristiche di stabilità meccanica. La temperatura di utilizzo della cella è molto importante, in quanto, ad alta temperatura possono essere utilizzati catalizzatori che sono in grado di poter garantire la stessa attività anche in presenza di gas reagenti con gradi di purezza non molto elevati (es.: catalizzatori al nichel). Infatti, le celle a bassa temperatura (60 °C-120 °C) utilizzano catalizzatori a base di platino che sono particolarmente sensibili alle impurezze di monossido di carbonio e composti contenenti zolfo e diminuiscono drasticamente la loro efficienza anche in presenza di tracce di questi inquinanti. Tale aspetto condiziona notevolmente il costo di gestione di un impianto a celle a combustibile a bassa temperatura che utilizzi platino o sue leghe come catalizzatore, essendo necessari reagenti molto puri, che hanno un costo assai elevato. Come precedentemente accennato, un aspetto di sicuro interesse sta nel fatto che le celle a combustibile sono elementi che si adattano a condizioni di utilizzo molto varie, e mantengono alte efficienze su un vasto intervallo di potenza richiesta dall'utilizzatore, cosa che non avviene con la produzione di energia elettrica

con mezzi convenzionali. Infatti, a parità di potenza elettrica fornita, l'efficienza di sistemi che utilizzano celle a combustibile è sempre notevolmente maggiore rispetto a sistemi che utilizzano tecnologie convenzionali per la produzione di energia elettrica (Figura 6) [45].

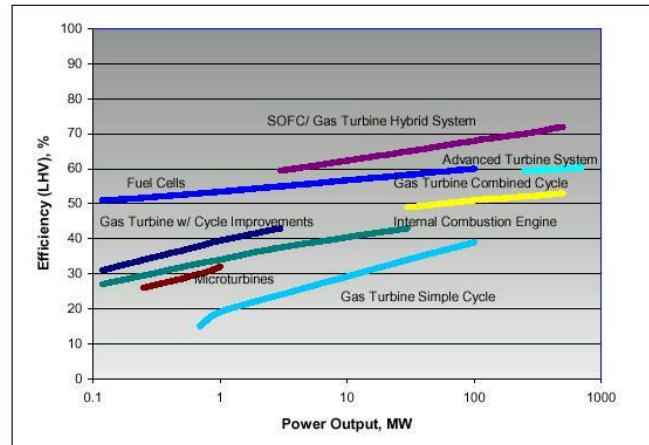


Figura 6: confronto del rendimento elettrico e intervallo di potenza erogata di diversi sistemi

A titolo di esempio per sistemi di bassa e media potenza (da 0,1 MW a 10 MW) le PEFC e le PAFC arrivano a efficienze del 45%, le MCFC e le SOFC a efficienze del 60% contro la produzione di energia elettrica attraverso microturbine, motori diesel, motori a gas o comunque motori a combustione interna che riescono al massimo ad avere efficienze del 40%. Per medie e alte potenze (da 10 MW a 500 MW) nel caso di sistemi a celle a combustibile si utilizzano celle SOFC combinate con sistemi tradizionali a turbina che sfruttano l'energia dei gas esausti uscenti dalle celle per convertire anche questa energia in elettricità. Questi sistemi sono chiamati sistemi combinati (SOFC-GT) ed hanno efficienze che arrivano fino al 70%. Per quanto riguarda i sistemi tradizionali per la produzione di energia elettrica ad elevate potenze vengono utilizzati sistemi a vapore che hanno efficienze molto basse intorno al 35% o sistemi a turbina con ciclo combinato che hanno efficienze che al massimo raggiungono il 55% e complicati sistemi che utilizzano turbine, di concezione avanzata, che vengono utilizzate per potenze elettriche molto alte (500-1000 MW) che hanno efficienze del 60%. Ogni categoria di cella a combustibile ha delle caratteristiche specifiche che la rendono adatta all'utilizzo in un determinato ambito, ad esempio, le celle ad alta temperatura sono impiegate in impianti che hanno un ingombro notevole, un tempo di avviamento lungo (per cui lavorano in continuo e l'impianto viene fermato raramente) e possono essere utilizzate in impianti combinati con sistemi di produzione dell'energia

elettrica di tipo convenzionale. Le celle a bassa temperatura sono invece celle di bassa potenza e piccolo ingombro che sono adatte all'utilizzo in mezzi di locomozione o per l'energia portatile. Ciò che limita l'espansione di questo tipo di tecnologia rispetto a quella che tradizionalmente viene utilizzata per la produzione di energia elettrica è il costo di costruzione e la vita media degli impianti tutt'oggi ancora molto ridotta. Il costo di un impianto generico per la produzione di energia da una centrale termoelettrica si aggira tra gli 800 Euro/KW e i 1600 Euro/KW con tempi di funzionamento degli impianti che superano normalmente i 15 anni. In tal senso si stanno cercando nuovi materiali in modo da rendere competitiva sul mercato la tecnologia delle celle a combustibile visto anche le limitazioni che devono essere prese nell'emissioni degli inquinanti, essendo tecnologie che producono un bassissimo impatto ambientale, sia come produzione di gas serra e di gas nocivi per l'ambiente che dal punto di vista dell'inquinamento acustico ^[45].

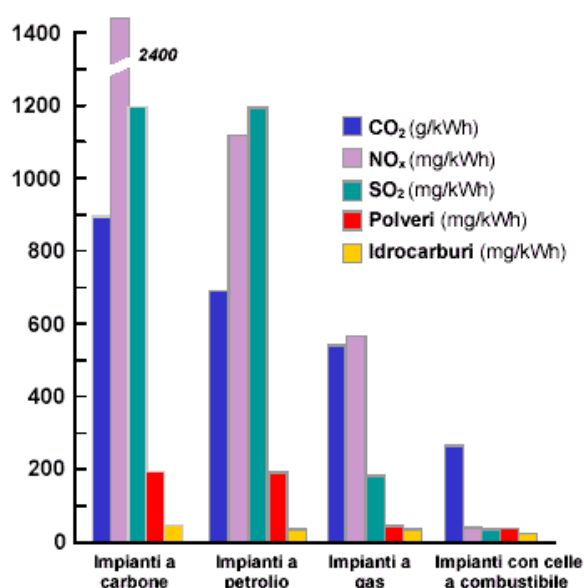


Figura 7: confronto delle emissioni di impianti a celle a combustibile con impianti di generazione di potenza tradizionali

Le celle a combustibile che utilizzano metanolo o idrocarburi come reagenti hanno delle emissioni, a parità di potenza elettrica erogata, assai inferiori ai sistemi convenzionali di energia elettrica (Figura 7). Prendendo ad esempio anche il caso migliore, cioè quello dalle centrali a gas, queste producono in media 600 g/KWh di CO₂, 600 mg/KWh di NO_x, 200 mg/KWh di SO₂, 50 mg/KWh di polveri e 50 mg/KWh di idrocarburi. Le emissioni prodotte da un impianto convenzionale per la produzione di energia elettrica sono molto maggiori rispetto alle centrali elettriche a celle a combustibile che emettono

in media 300 g/KWh di CO₂, meno di 50 mg/KWh di NO_x, di SO₂, di polveri e di idrocarburi, rispettivamente. Questi aspetti consentirebbero di produrre generatori da poter utilizzare e costruire nelle vicinanze di siti industriali e civili in contesti fortemente antropizzati evitando la dispersione di energia dovuto alle linee elettriche e di trasformazione delle tensioni necessarie al trasporto dell'energia elettrica dalla centrale dove viene prodotta all'industria o alle città dove viene poi utilizzata.

1.2.2.1 Tipologie

Celle alcaline (AFC): Queste celle a combustibile lavorano generalmente con un elettrolita a base di una soluzione concentrata (35-85% w/w) di NaOH o KOH. La loro temperatura di esercizio va da temperatura ambiente a circa 130°C. Queste celle sono stati i primi prototipi impiegati con successo dalla NASA come generatori elettrici di bordo. Tra le celle a combustibile le AFC hanno il minor costo, oltre a poter impiegare sia platino che metalli non nobili, tuttavia esse hanno lo svantaggio che l'elettrolita tende a carbonatarsi, riducendo così la conduttività ionica e le prestazioni nel tempo.

Celle a membrana polimerica (PEMFC): Questo tipo di celle lavorano con un elettrolita a base di membrane polimeriche a scambio ionico, e a loro volta si dividono in acide o basiche. Gli elettrodi, su cui sono stati depositati i catalizzatori, sono genericamente pressati a caldo sulla membrana in modo da conferire una certa resistenza meccanica e migliorare il contatto ionico e quindi le prestazioni. Unità di questo tipo sono chiamati MEA (*Membrane Electrode Assemblies*). Grazie all'esiguo spessore di tali membrane rispetto ad esempio ad un elettrolita liquido, la conducibilità è piuttosto alta. Le temperature di esercizio vanno da temperatura ambiente a circa 80–100°C. Lo svantaggio di questo tipo di celle è l'alto costo delle membrane polimeriche.

Celle ad acido fosforico (PAFC): Questo tipo di celle lavora con elettroliti a base di una soluzione molto concentrata (intorno al 90%) di acido fosforico. Tali celle lavorano ad una temperatura di esercizio di circa 200°C. Sono state tra le prime celle ad idrogeno costruite e hanno il vantaggio di avere un'alta tolleranza alla presenza di CO nel gas di alimentazione, grazie alle alte temperature di esercizio. Altro vantaggio è la possibilità di recuperare il calore sviluppato raggiungendo efficienze di co-generazione intorno all'85% (elettricità e calore).

Celle a carbonati fusi (MCFC): L'elettrolita in questo caso è composto da un insieme di carbonati di sodio, potassio e litio fusi. Queste celle lavorano a temperature molto alte (650 °C) permettendo l'utilizzo di combustibili inquinati dalla presenza di CO, o addirittura direttamente di idrocarburi leggeri (non c'è rischi di carbonatazione da parte di CO₂ come nelle AFC) o syngas. L'alta temperatura di esercizio permette di lavorare inoltre anche con metalli non nobili all'anodo e al catodo. Il principale problema di questo tipo di celle a combustibile è la corrosione da parte dell'elettrolita a danno dei catalizzatori delle strutture della cella, causando quindi problemi di durata nel tempo.

Celle a ossidi solidi (SOFC): Utilizzano un elettrolita composto da un materiale ceramico interposto tra gli elettrodi che presenta una conducibilità di ioni ossido (O^{2-}) a temperature superiori agli 800 °C. Anche in questo caso è possibile l'utilizzo di diversi combustibili. Non utilizzano platino come catalizzatore ma ossidi di Ni e Zr all'anodo e $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ al catodo. Gli svantaggi principali di questo tipo di celle sono le elevate temperature di esercizio e la scarsa resistenza meccanica dell'assemblato.

Ciascun tipo di cella a combustibile ha il suo campo di impiego, a seconda della taglia e delle condizioni in cui essa deve operare. Ad esempio le SOFC, MCFC e PAFC vengono impiegate per applicazioni stazionarie a partire da potenze di qualche decina di KW fino ad alcuni MW, mentre le PEMFC, ad esempio, sono impiegabili in campi in cui è necessaria portabilità o in campo automobilistico, con potenze che possono andare da circa qualche decina di Watt a qualche decina di KW. La *Tabella 1* a pagina seguente schematizza le caratteristiche delle varie tipologie di celle a combustibile.

Tabella 1: caratteristiche e tipologie di celle a combustibile

Tipologia Caratteristiche	Celle a bassa temperatura				Celle a elevata temperatura	
	AFC	DMFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elettrolita	KOH	KOH	Membrana polimerica	H ₃ PO ₄	LiCO ₃ K ₂ CO ₃	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)
T (°C)	60-120	80-100	70-100	160-220	600-650	800-1000
Catalizzatore	Pt/Pd,Ni	Pt/Pd,Ni	Pt	Pt	Ni	Ossidi Zirconio e Nichel drogati
Combustibile	H ₂ puro	MeOH	H ₂ , gas riformati	H ₂ , gas riformati	H ₂ , gas riformati	H ₂ , gas riformati
Efficienza elettrica (%)	60	40-60	40-60	40-50	45-55	45-60
Densità di potenza (mWcm⁻²)	300-500	300-500	300-900	150-300	150	150-270
Range di potenza	Sistema: 5-80 kW	Sistema: 5-50 kW	Sistema: 5-250 kW	Impianto: 50 kW-11 MW	Impianto: 300 kW-2 MW	Impianto: 250 kW-25 MW
Applicazioni	Spaziale Portatile Trasporti	Spaziale Portatile Trasporti	Spaziale Portatile Trasporti	Piccoli impianti di cogenerazione residenziali	Cogenerazione industriale Potenza distribuita	Cogenerazione industriale Potenza distribuita

In questo progetto di ricerca l'interesse sarà rivolto alle “*Direct Formate Fuel Cells*” (DFFC), ovvero alle pile a combustibile alimentate a formiato, che secondo la precedente classificazione possono essere inquadrare come celle che lavorano in ambiente alcalino, mediante l'utilizzo di un elettrolita a scambio anionico e con basse temperature di esercizio.

1.2.3 Pile a combustibile a formiato diretto (DFFC)

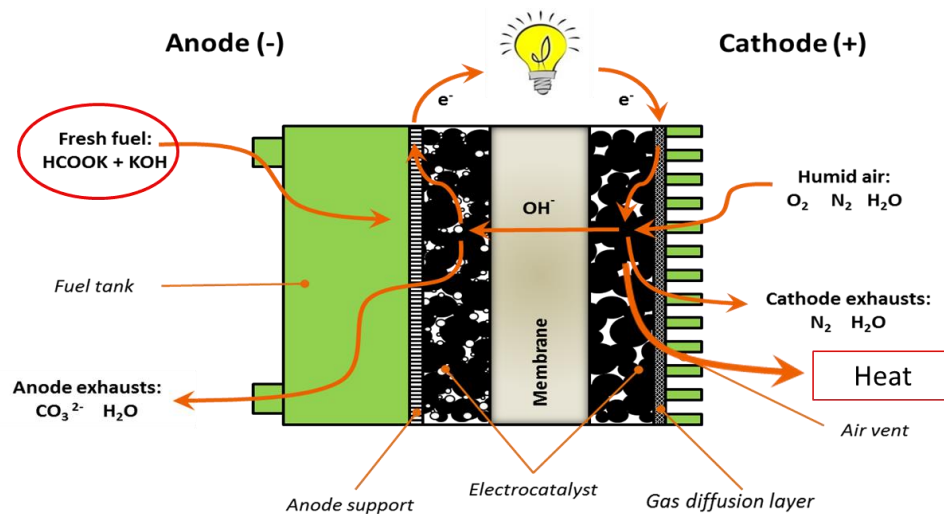
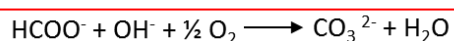


Figura 8: schema dei flussi di massa e di elettroni di una cella a combustibile alimentata a formiato di potassio e potassa, con i vari componenti messi in evidenza

Le pile a combustibile a formiato diretto (DFFC) (Figura 8) analogamente alle pile ad alcol diretto (DAFC), non necessitano di un reforming per poter impiegare il combustibile, ma ossidano direttamente il composto organico. La struttura di una DFFC è analoga a quella di una classica cella a combustibile ad idrogeno, ciò che cambia invece è l'insieme di reazioni che avvengono nel comparto anodico. Le semireazioni che avvengono nella cella, secondo l'ambiente di reazione sono:

- Ambiente acido : $\text{HCOOH} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $E^\circ = -0,22 \text{ V}$
- $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1,229 \text{ V}$
- Ambiente basico : $\text{HCOO}^- + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $E^\circ = -1,04 \text{ V}$
- $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{OH}^-$ $E^\circ = 0,40 \text{ V}$

Reazione netta in ambiente alcalino



L'ambiente alcalino comporta indubbi vantaggi sulla natura dei catalizzatori impiegabili. In primo luogo permette di utilizzare elettrocatalizzatori privi di platino,

metallo che può essere sostituito da materiali meno costosi e più abbondanti. Ad esempio il palladio è molto utilizzato per l'ossidazione degli alcoli al lato anodico, invece i metalli della prima serie di transizione, come il ferro ed il cobalto, sono molto efficaci per la riduzione dell'ossigeno al catodo ^[46,47]. Altro vantaggio è portato dal fatto che le cinetiche di ossidazione risultano essere più veloci rispetto all'ambiente acido^[52-54] e quindi le densità di potenza di queste celle sono conseguentemente più elevate. Questo grazie alla maggiore presenza di gruppi OH⁻ superficiali e a una minore presenza di ioni spettatori che possono adsorbirsi sulla superficie catalitica ^[54]. A questi vantaggi si aggiungono una gestione dell'acqua semplificata e una diminuzione dei fenomeni di cross-over del combustibile attraverso la membrana ^[55] a causa del flusso elettro-osmotico contrario al flusso di cross-over. Le celle che lavorano in ambiente alcalino sono inoltre meno soggette alla corrosione dei loro componenti ^[46,47,49-51].

Inoltre, il formiato è un combustibile di grande interesse per le pile a combustibile che lavorano in ambiente alcalino per diverse ragioni: (1) è cineticamente più attivo verso l'elettrossidazione ^[56]; (2) le DFFC hanno un potenziale teorico di circa 1,45 V, che è un valore di 0,31 V più elevato delle pile a etanolo diretto (DEFC) e 0,24 V maggiore di quelle alimentate a metanolo (DMFC); (3) non avvelena il catalizzatore; (4) i suoi sali non sono tossici né infiammabili e (5) possono essere prodotti da fonti rinnovabili ^[56].

1.2.4 MEA (*Membrane Electrode Assembly*)

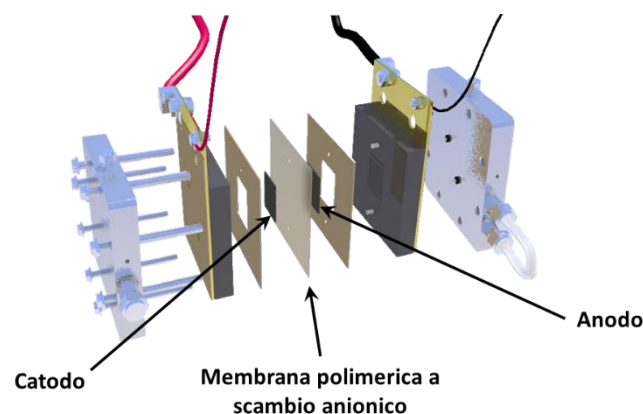


Figura 9: schema di una pila a combustibile. Da destra rispettivamente: collettore elettrico anodico, mezzo diffusivo anodico, catalizzatore anodico, membrana, catalizzatore catodico, mezzo diffusivo catodico, collettore elettrico catodico

Il sistema MEA (Membrane Electrode Assembly) (*Figura 9*) rappresenta il nucleo principale di una cella a combustibile, incide per il 70 % sul costo dello stack e la sua ottimizzazione ha riguardato questo progetto. Infatti, per uno scale-up necessita di ridurre i **costi**, incrementando al contempo le prestazioni (**resa** in energia e corrente elettrica quindi, e **durabilità**).

Il sistema è costituito da:

- a) Membrana
- b) Elettrocatalizzatori

a) Membrana

La membrana è un elettrolita polimerico, che rappresenta il separatore fisico tra anodo e catodo, e fornisce quindi i cationi o gli anioni necessari al bilanciamento delle reazioni di ossido-riduzione e deve essere costituito da un materiale chimicamente stabile e durevole nel tempo. I materiali polimerici per poter essere usati come membrane a scambio ionico devono avere i seguenti requisiti:

- 1) **Adeguate stabilità meccanica:** la membrana deve essere in grado di resistere alle sollecitazioni e alle condizioni di cella senza che avvengano rotture di alcun tipo nel materiale polimerico;
- 2) **Stabilità chimica ed elettrochimica:** nelle condizioni operative di cella alle temperature e pressioni di esercizio, il materiale non deve subire alcun tipo di degradazione;
- 3) **Adeguate temperatura di transizione vetrosa (T_g) o di fusione (T_m):** il materiale polimerico ad esempio deve avere un grado di cristallinità appropriato, che implichi una resistenza meccanica sufficiente, ma che al contempo consenta i fenomeni di trasporto di massa fondamentali per le prestazioni in cella alla temperatura di esercizio (60 °C, come ad esempio nel caso di questo lavoro);
- 4) **Elevata conducibilità ionica:** deve consentire un'ottima mobilità ionica in modo da favorire le cinetiche dei processi reattivi, incrementando così l'efficienza della cella;

5) **Bassissima permeabilità del combustibile dalla zona anodica a quella catodica (*cross-over*):** per massimizzare l'efficienza della cella e avere una densità di corrente per unità di superficie della membrana più elevata;

6) **Bassa permeabilità dell'ossigeno dalla zona catodica a quella anodica:** anche in questo caso migliorando questo parametro si migliora l'efficienza della cella. È un parametro meno importante del *cross-over* del combustibile in quanto solitamente si utilizza aria come ossidante;

7) **Costo di produzione compatibile con il tipo di applicazione:** essendo, attualmente, una tecnologia che comporta un costo di realizzazione degli impianti piuttosto elevato, la ricerca è volta alla scoperta di nuovi materiali e catalizzatori, a basso costo, in modo da rendere competitiva questa tecnologia (visto i vantaggi in termini di rendimento più elevati e minore impatto ambientale) nei confronti della tecnologia tradizionalmente utilizzata per la produzione di energia elettrica.

La prima generazione di elettroliti polimerici a scambio protonico, per celle a combustibile, sviluppata negli anni '60 ^[62], era a base di polistireni solfonati, ma tali polimeri risultavano avere vita breve soprattutto per via della tendenza mostrata dai legami C-H terziari della catena polimerica ad essere ossidati dall'ossigeno. Dal momento che il legame C-F (485 kJ/mol) ha un'energia superiore rispetto a quella del legame C-H (350-435 kJ/mol) e del legame C-C (350-410 kJ/mol), sono stati sviluppati polimeri contenenti legami C-F che hanno mostrato una migliore stabilità termica e chimica rispetto a quelli idrocarburici. Attualmente, infatti, le pile a combustibile a elettrolita polimerico si basano su membrane polimeriche acide perfluorosolfoniche (PFSA)^[63]. Questo tipo di polimero (*Figura 11*) ha una particolare morfologia caratterizzata dalla presenza di zone discrete a carattere idrofobo ed altre a carattere idrofilo. Le zone idrofobe sono dovute alla presenza di catene fluorurate (tipo politetrafluoroetilene, PTFE), mentre quelle idrofile sono dovute ai gruppi solfonici presenti nelle catene laterali. La componente idrofila forma dei veri e propri canali ionici dove l'acqua riesce a penetrare e gli ioni presenti hanno l'adeguata mobilità, necessaria a garantire una buona conducibilità protonica attraverso la membrana ^[57]. Questa importante caratteristica, associata all'elevata inerzia chimica dovuta alla struttura perfluorurata simile al Teflon[®], ha promosso l'utilizzo di questi materiali in applicazioni

in celle a combustibile. Commercialmente la membrana più diffusa è il Nafion[®], prodotto dalla DuPont. Gli indiscussi vantaggi 1) tempi di vita medi superiori alle 60000 ore nelle condizioni operative delle celle commerciali; 2) alta conducibilità protonica, $0.10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ in condizioni di idratazione completa; 3) bassa permeabilità ai gas (ossigeno e idrogeno); 4) ottime proprietà meccaniche (per $T \leq 80^\circ \text{C}$) sono bilanciati da svantaggi, quali: 1) l'elevato costo ($>800 \text{ U.S.}\$/\text{m}^2$)^[47], dovuto principalmente al prezzo e alla difficile disponibilità dei comonomeri perfluoroeterei, ed è quello che in maggior misura impedisce alle tecnologie PEFC di diventare competitive sul mercato; 2) proprietà meccaniche relativamente scarse (quali resistenze meccaniche, o d'attrito o alla fatica) ad elevate temperature, necessarie per evitare, o limitare al massimo, i problemi di avvelenamento del catalizzatore da parte del CO, e garantire così alle celle tempi di vita maggiori.

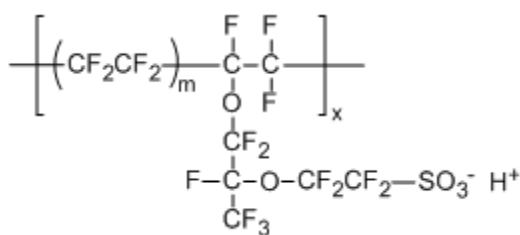


Figura 11: struttura chimica di una membrana perfluorosolfonica acida

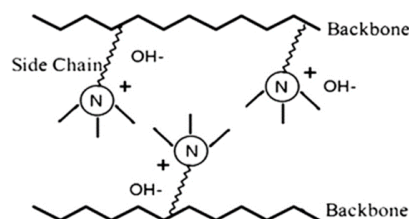


Figura 10: rappresentazione schematica di una membrana a scambio anionico della Tokuyama

Le celle a combustibile da noi studiate, invece, utilizzano membrane polimeriche a scambio anionico, e più precisamente, appartenenti alla classe degli ionomeri. Tali macromolecole sono caratterizzate dalla presenza di gruppi a carica positiva come $-\text{NR}^{3+}$, $-\text{PR}^{3+}$, $-\text{SR}^{2+}$, sali di piridinio o altri composti etero aromatici; in tutti questi casi i gruppi che portano la carica sono legati attraverso un legame forte covalente con la matrice polimerica. Un fattore importante che limita la mobilità ionica all'interno della matrice polimerica è il grado di cristallinità del polimero: infatti, è la sola fase amorfa del polimero che non “imprigiona” gli ioni lasciandoli mobili all'interno della propria massa e che consente una migrazione degli stessi al proprio interno, polimeri completamente amorfi sono quindi preferiti ai materiali semi-cristallini. Le membrane di questo tipo, proprio a causa del problema appena spiegato presentano una buona conducibilità ionica a temperature elevate ($>100^\circ \text{C}$) e generalmente mostrano poca

stabilità chimica ai valori di pH alcalini a queste temperature^[64]. L'ottimizzazione di tali sistemi risulta quindi più che mai fondamentale. Nel corso di questa ricerca verranno utilizzate membrane Tokuyama a scambio anionico, costituite da uno scheletro polietilenico funzionalizzato con gruppi ammonio quaternari che garantiscono la conducibilità degli ioni OH^- (Figura 10)^[58]. Varie proprietà fisiche delle due membrane utilizzate, Tokuyama A-201[®] e A-901 sono descritte in Tabella 2.

Tabella 2: principali caratteristiche delle due principali membrane a scambio anionico della Tokuyama

	A 201	A 901
<i>Controione</i>	OH^-	OH^-
<i>Spessore (μm)</i>	28	11
<i>Capacità di scambio ionico (mmol g^{-1})</i>	1.7	1.6
<i>Acqua %</i>	19	19
<i>Resistenza ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)</i>	0.3	0.2

b) Elettrocatalizzatori

Come in precedenza accennato, i catalizzatori sono in genere costituiti da 1) **particelle metalliche** (generalmente platino da solo o in lega con altri metalli) di dimensioni nanometriche in percentuali in peso che variano dal 5% al 40% ancorate su un 2) **supporto conduttivo** costituito da materiali grafitici porosi come ad esempio Vulcan XC-72 e Ketjen Black, supporto carbonioso amorfo ottenuto per pirolisi dei residui pesanti del petrolio. Ha una struttura altamente porosa e resiste alla corrosione sia in ambiente acido che basico. Ha un basso costo e può essere funzionalizzato per favorire la deposizione delle nanoparticelle metalliche^[4,59]. Tale supporto innanzitutto permette di tenere separate le particelle tra loro prevenendone l'aggregazione, oltre a permettere il contatto elettrico delle particelle stesse con il mezzo diffusivo (*diffusion layer*). 3) Il **mezzo diffusivo** è costituito da un supporto conduttivo poroso (generalmente *carbon paper*, *carbon cloth* o *nichel foam*) che permette il passaggio dei reagenti e dei prodotti dal bulk alla superficie catalitica oltre che la conduzione elettronica. Nel caso si tratti di un mezzo diffusivo permeabile ai gas, si parla di “*gas diffusion layer*”. Normalmente il mezzo diffusivo è ricoperto dal catalizzatore anodico e catodico ed è in contatto elettrico diretto con i terminali della cella a combustibile. Infine un 4)

binder/ionomero (ad esempio PTFE) può essere aggiunto, al fine di incrementare le proprietà meccaniche, di stabilità, nonché la conducibilità dell'intero sistema catalitico (Figura 12).

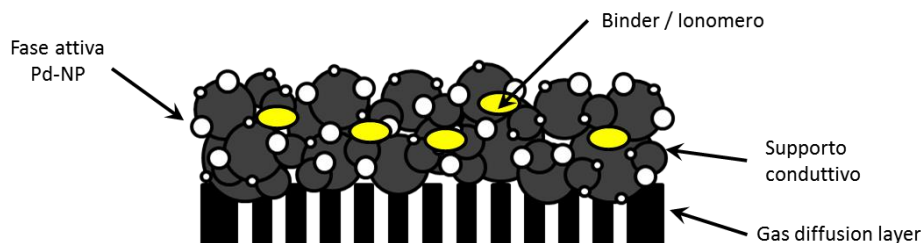


Figura 12: rappresentazione schematica delle parti componenti l'elettrocatalizzatore

La fase attiva può essere costituita sia da metalli nobili, come il platino e il palladio, sia da metalli non nobili, come il ferro e il cobalto. Allo stato dell'arte il comparto anodico è costituito da polveri con particelle nanometriche di palladio e con un carico di circa 4 mg/cm^{-2} [66,67]. Il catodo invece rimane sempre costituito da nanoparticelle di platino. Il palladio, pur essendo un metallo nobile, risulta essere notevolmente più abbondante in natura rispetto al platino (circa cinquanta volte) e meno costoso (Pd = 17 \$/g; Pt = 31 \$/g), di conseguenza l'impiego di catalizzatori a base di palladio può avere indubbi vantaggi dal punto di vista economico. Per quel che concerne il compartimento catodico, in ambiente alcalino, la riduzione dell'ossigeno può avvenire con elettrocatalizzatori che utilizzano metalli diversi dal platino. In letteratura ne sono riportati molti esempi, in particolare stanno assumendo maggior interesse quelli a base di ftalocianine di ferro e cobalto o ftalocianine di ferro e argento sottoposti a pirolisi [60,61]. Questi catalizzatori hanno mostrato un'attività nella riduzione dell'ossigeno uguale e in alcuni casi superiore ai catalizzatori commerciali a base di platino, nonostante l'assenza di metalli nobili e il basso carico metallico utilizzato^[61]. Inoltre questi catalizzatori hanno il vantaggio di essere immuni al fenomeno del *cross-over* perché non sono in grado di ossidare il combustibile ai potenziali di esercizio delle DFFC.

1.3 SCOPO DELLA TESI

L'obiettivo di questo progetto di ricerca è l'ottimizzazione del sistema elettrocatalitico da utilizzare in celle a combustibile alcaline, alimentate a formiato diretto (DFFC), allo scopo di poter aprire la strada a un possibile scale-up, grazie alla riduzione dei costi e al miglioramento delle prestazioni nella generazione di energia elettrica "pulita" tramite l'utilizzo di questa tecnologia. Svincolandoci dallo stato dell'arte^[67], che prevede ancora l'utilizzo di efficienti sistemi basati sul platino come catalizzatore catodico, viene proposto un nuovo comparto anodico, che prevede nanoparticelle di palladio, disperse su un supporto conduttivo composto per metà da materiale grafítico, amorfo e altamente poroso (Vulcan XC-72) e per metà da particelle di Ossido di Cerio (CeO₂). Come vedremo la ceria consente un miglioramento delle prestazioni in cella grazie a una forte interazione con le nanoparticelle di palladio e a un facilitato trasporto degli ioni ossidrili, incrementando la cinetica di reazione di ossidazione anodica del mio combustibile formiato. Questo consente di poter ridurre il carico di metallo nobile palladio di circa il 50% rispetto all'attuale stato dell'arte (4 mg cm⁻²)^[66,67], andando ad abbassare quindi il costo del sistema. La seconda ottimizzazione ha riguardato invece la preparazione di un nuovo materiale polimerico da impiegarsi come ionomero da aggiungere al catalizzatore, al fine di incrementare le proprietà meccaniche, di stabilità, nonché la conducibilità dell'intero sistema catalitico. In questo lavoro di tesi lo ionomero è stato sintetizzato a partire da due monomeri, il *vinilbenzilcloruro* (VBC), e il *4-fluorostirene* (4-FS), che grazie al fluoro garantisce idrofobicità, minor rigonfiamento, minor solubilità in acqua al polimero, e maggior solubilità dell'O₂, nostro ossidante. Questi monomeri sono inoltre caratterizzati dalla presenza di un doppio legame stirenico altamente reattivo per via radicalica. E' stato dimostrato come tale ionomero migliori la conducibilità anche in assenza di KOH, il cui utilizzo migliora sì le prestazioni, ma incide fortemente sul costo del processo, e questo inficia sul possibile scale-up di tale tecnologia. La possibile e semplice funzionalizzazione lo rende inoltre versatile e sicuramente ottimizzabile, permettendo in futuro di trovare possibili combinazioni monomeriche e di sostituenti ionici che incrementino la stabilità e la durabilità del sistema. Il progetto ha riguardato diversi passaggi che possono essere così semplicemente schematizzati:

1. Si è sintetizzato e caratterizzato il nuovo anodo, costituito da nanoparticelle di palladio disperse sul supporto carbonioso incorporato dalla ceria.
2. Si è testata l'efficienza e la durabilità in celle a combustibile alimentate a formiato di potassio e KOH.
3. Si è sintetizzato e caratterizzato il nuovo ionomero, costituito da un copolimero avente composizione variabile di *vinilbenzilcloruro* (VBC) e di *4-fluorostirene* (4-FS).
4. Si è testata l'efficienza e la durabilità del nuovo sistema catalitico, costituito dal palladio nanoparticellare, disperso su ceria e carbonio, e dallo ionomero, in celle a combustibile alimentate a formiato di potassio senza l'utilizzo di KOH.

2 CATALIZZATORI ANODICI PER DFFC A BASE DI PALLADIO SU CERIA

2.1 INTRODUZIONE

2.1.1 Principi elettrochimici

Come precedentemente accennato, le *Fuel Cells* permettono la conversione dell'energia chimica di una coppia combustibile-comburente direttamente in energia elettrica. Per comprendere meglio il fenomeno è necessario definire alcuni concetti di base riguardo al funzionamento delle pile a combustibile [75,76,77] :

Considerando una data reazione chimica, ad essa sarà associata una variazione di energia libera ΔG tale che:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad Eq. 2.1$$

Il legame tra ΔG e potenziale elettrochimico è espresso dalla seguente equazione:

$$\Delta E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad Eq. 2.2$$

Potendo esprimere il ΔG in funzione delle concentrazioni come:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \frac{[Prod]^a}{[Reag]^b} \quad Eq. 2.3$$

si potrà riportare il potenziale elettrochimico di una determinata reazione (equazione di Nerst) come :

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Prod]^a}{[Reag]^b} \quad Eq. 2.4$$

La differenza di potenziale elettrochimico si traduce in una differenza di potenziale elettrico tra i due elettrodi di una cella a combustibile; questa, espressa come OCV (*Open Circuit Voltage*), può al massimo essere uguale alla differenza di potenziale elettrochimico tra le due semireazioni. Tuttavia la differenza di potenziale effettivo di una cella è sempre inferiore al valore teorico (ΔE_{ocv}). Infatti, quando viene collegato un carico ai due capi della cella, inizierà a fluire una corrente di elettroni e vi saranno delle

perdite di energia definite come polarizzazioni. Queste cadute di tensione (potenziale) possono essere dovute a fenomeni fisici (polarizzazione ohmica e di trasporto di massa), termodinamici (contributo entropico) e chimici, in particolar modo cinetici (polarizzazione di attivazione, visto che ogni processo chimico o elettrochimico necessita di una certa energia di attivazione per poter avvenire). Conseguentemente il potenziale totale di cella nelle condizioni operative è:

$$\Delta E_{fc} = \Delta E_{ocv} - RI - \mu_{aa} - \mu_{ac} - \mu_{mta} - \mu_{mtc} \quad Eq. 2.5$$

dove ΔE_{fc} rappresenta il potenziale totale di cella, ΔE_{ocv} il potenziale a circuito aperto della cella, RI è la caduta ohmica, μ_{aa} e μ_{ac} sono le polarizzazioni di attivazione di anodo e catodo rispettivamente, mentre μ_{mta} e μ_{mtc} rappresentano le polarizzazioni di trasporto di massa di anodo e catodo rispettivamente. L'andamento del potenziale rispetto alla corrente (curva V-I o curva di polarizzazione) determinato da questi fenomeni è schematizzato in *Figura 13*. I parametri che condizionano le prestazioni di cella sono fortemente dipendenti dalla temperatura di esercizio oltre che dal carico metallico superficiale di catalizzatore anodico e catodico.

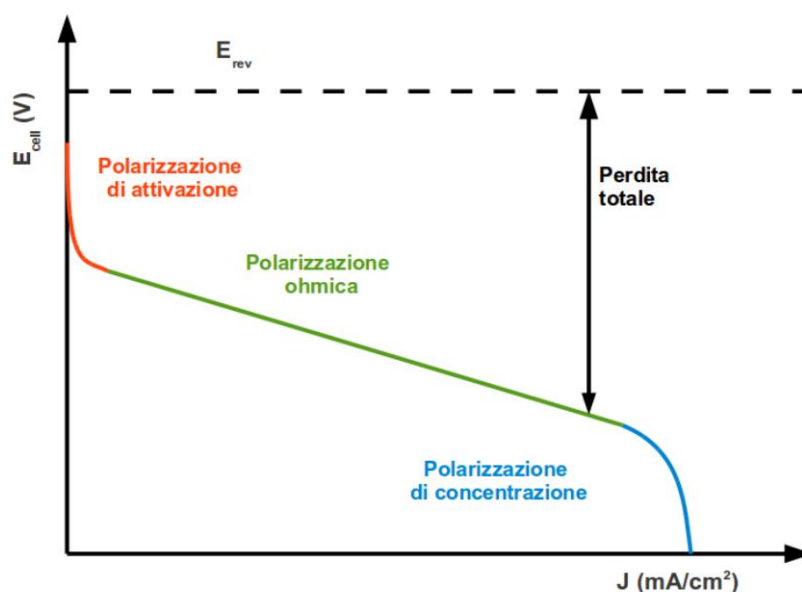


Figura 13: tipico andamento del potenziale di cella rispetto alla densità di corrente di una curva di polarizzazione di una cella a combustibile. Le zone dove ciascun contributo ha maggior peso sono evidenziate con colori differenti. E_{rev} rappresenta il valore teorico massimo di potenziale elettrochimico raggiungibile dalla cella, a circuito aperto, e in precise condizioni (Nerst), valido per reazioni reversibili

Conseguentemente tutti i termini che appaiono nell'espressione dell'efficienza abbassano ulteriormente il potenziale (e quindi il rendimento reale). E' necessario agire su ciascun termine al fine di poter migliorare il rendimento di una cella a combustibile.

Ad esempio, mentre la resistenza ohmica dell'elettrolita dipende dal tipo di membrana utilizzata (studio che esula in parte dall'argomento di questa tesi), le cadute di tensione anodiche e catodiche dipendono dalle cinetiche di reazione e, conseguentemente, dai catalizzatori impiegati all'anodo e al catodo.

2.1.2 La scelta del catalizzatore

Abbiamo già detto come le celle a combustibile che lavorano in ambiente alcalino consentano di svincolarci dall'utilizzo del platino come elettrocatalizzatore. Allo stato dell'arte i sistemi che garantiscono le migliori prestazioni sono basati su catalizzatori anodici e catodici rispettivamente costituiti da nanoparticelle di palladio e platino (Pt e Pd black) ^[67]. Sono stati comunque investigati moltissimi altri sistemi, come quelli metallo-ftalocianinici (*Figura 14*), riscaldati a 600-1000 °C e supportati da materiale carbonioso ^[71,78-80], o anche sistemi con catalizzatore d'argento nanostrutturato^[81-83]. Nel corso di questa ricerca utilizzeremo come elettrocatalizzatore catodico un sistema basato su ftalocianine, che includono ferro e cobalto come metalli di transizione, e carbon black come supporto carbonioso (FeCo/C). La sintesi di questo materiale è pienamente descritta in letteratura ^[71].

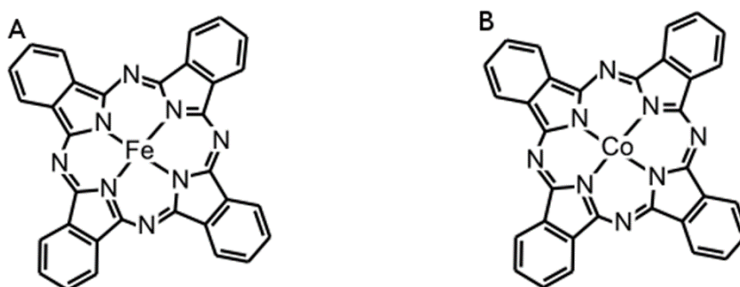


Figura 14: struttura dei complessi macrociclici di ferro (A) e cobalto (B) ftalocianina

Il nostro maggior interesse sarà invece rivolto all'ottimizzazione del comparto anodico, ovvero sul sito di ossidazione del combustibile, in questo caso il formiato. Utilizzeremo nanoparticelle di palladio (10 wt%), disperse su un supporto costituito da carbonio e ossido di cerio (CeO₂) al 50:50 in peso, la cui funzione sarà elucidata più avanti. In *Figura 15* viene schematizzata la cella a combustibile da noi realizzata, con i rispettivi comparti anodici e catodici.

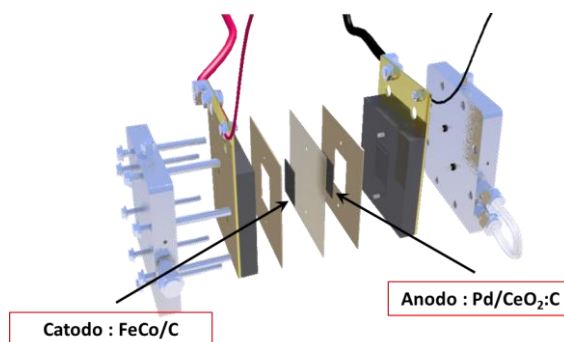
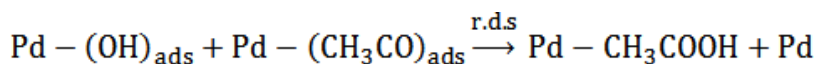


Figura 15: rappresentazione schematica della cella a combustibile a formiato diretto (DFFC). Sono stati messi in evidenza l'anodo, costituito da nanoparticelle di Pd disperse sul supporto di ceria e carbonio al 50 wt%; e il catodo, costituito da fialocianine di ferro e cobalto disperse su carbonio

In letteratura ^[84] viene riportato come la formazione di specie idrossidiche del catalizzatore (Pd-OH) sembri essere la chiave per l'incremento delle cinetiche di reazione. Citando ad esempio l'etanolo, viene riportata l'ipotesi che il *rate-determining-step* dell'ossidazione dell'alcol sia il *coupling* tra le specie Pd-OH e Pd-COCH₃ ^[84] reazione che libera acido acetico e rende nuovamente disponibile il catalizzatore:



La velocità di formazione delle specie Pd-OH superficiali è influenzata principalmente dal potenziale dell'elettrodo e dalla concentrazione dell'OH⁻ in soluzione^[84]. Ecco che la scelta dell'appropriato combustibile, che garantisce un elevato potenziale elettrodico, e della giusta concentrazione di OH⁻ (nel nostro caso lavoreremo in un intervallo compreso tra 0M e 4M di KOH) risulta quanto mai fondamentale.

Un altro metodo, oltre a quello dell'innalzamento della concentrazione in soluzione di OH⁻, per "facilitare" la formazione delle specie reattive Pd-OH è l'utilizzo di ossidi metallici. Per dimostrare questo effetto è stato scelto l'utilizzo di CeO₂ (Figura 16).

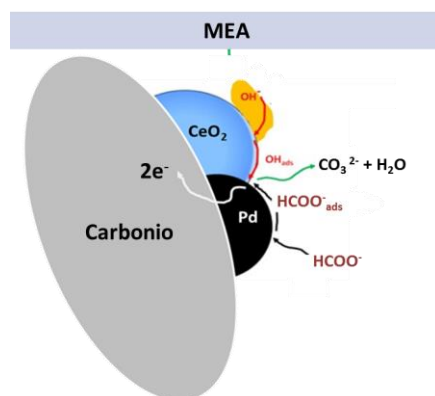


Figura 16: rappresentazione del meccanismo di ossidazione del formiato sul catalizzatore anodico costituito da nanoparticelle di palladio deposte su un supporto di carbonio e ceria. Da sottolineare il ruolo fondamentale della ceria nel promuovere lo scambio degli ioni idrossido sul Pd, velocizzando la formazione degli intermedi reattivi Pd-OH_{ads}, e quindi incrementando le cinetiche di reazione

La ceria si comporta come conduttore misto ionico-elettronico ed è largamente utilizzata insieme a metalli di transizione in molti processi catalitici^[85], nonché come elettrolita e anodo in celle ad ossidi solidi (SOFC)^[86]. In particolar modo, catalizzatori basati su X/CeO₂ (X = Pd, Pt) sono impiegati in una grande varietà di reazioni catalitiche^[87,88] ed elettrocatalitiche^[89-93] di deidrogenazione e ossidazione. Una peculiarità dell'ossido di cerio è la possibilità di variare facilmente stato di ossidazione da Ce⁴⁺ a Ce³⁺ e viceversa, permettendo l'acquisizione o la cessione di ossigeno. Questa caratteristica rende la ceria capace di immagazzinare ossigeno (OSC, *oxygen storage capacity*).

Riassumendo, la possibilità di incrementare la presenza di Pd-OH superficiale permette di ottenere una più alta densità di corrente a parità di carico metallico e di potenziale in cella, e conseguentemente una densità di potenza maggiore, essendo la potenza esprimibile come prodotto tra corrente e potenziale ($P = I \cdot V$), con rendimenti superiori. In questa parte del lavoro di tesi è stato analizzato in dettaglio l'effetto della presenza di CeO₂ sulla cinetica e sulle prestazioni delle DFFC (*Direct Formate Fuel Cells*), sia con studi in semicella (struttura costituita da tre elettrodi, come vedremo più avanti, grazie alla quale con prove di voltammetria ciclica si potrà testare la stabilità nonché la capacità ossidativa del catalizzatore) sia in cella completa, alimentata in maniera continua con O₂ al catodo e con formiato di potassio e potassa all'anodo.

2.2 PARTE SPERIMENTALE

2.2.1 Sintesi elettrocatalizzatore anodico

L'elettrocatalizzatore di palladio al 10% in peso su supporto di ceria e carbonio al 50:50 in peso è stato sintetizzato secondo la procedura riportata in letteratura^[94]. Tutti i solventi, i sali metallici e i reagenti sono stati forniti dalla Sigma-Aldrich e sono stati impiegati senza ulteriori purificazioni. Il supporto carbonioso è carbon black (Vulcan XC-72), acquistato dalla Cabot Corporation. Le sintesi sono state eseguite con vetreria Schlenk. Le soluzioni acquose sono state preparate con acqua distillata.

2.2.1.1 Preparazione del supporto C:CeO₂

La procedura sperimentale per la sintesi del supporto ha previsto la preparazione di una sospensione di Vulcan XC-72[®] (4,04 g) (Cabot-Corp), e Ce(NO₃)₃*6H₂O (10,14g; 22 mmol) in 250 ml di acqua distillata, tenuta sotto agitazione magnetica per 30 minuti. Successivamente la sospensione è stata omogenizzata per 20 minuti in bagno ad ultrasuoni a 20 kHz, 60 W (Bandelin SONORPULSE UW2200 SERIES). In seguito sono stati aggiunti goccia a goccia 60 ml di una soluzione 2M di KOH (per 1 ora, 1 mL/min) fino a pH 12. Dopo aver lasciato la sospensione in agitazione per 12 h, il prodotto sospeso è stato filtrato su buchner e lavato con H₂O fino a neutralità. Il prodotto ottenuto è stato poi seccato in stufa a 60 °C fino a peso costante. A seguito di macinazione fino all'ottenimento di una polvere fine, si è sinterizzato in forno con tubo a quarzo, sotto azoto, per 2h alla temperature di 250 °C. Dopo aver raffreddato, si è pesato il prodotto ottenendo una resa di 7,44g.

2.2.1.2 Preparazione del catalizzatore Pd/C:CeO₂

4,06 g di C:CeO₂ sono stati sospesi in 500 mL di acqua distillata. Dopo aver agitato meccanicamente per 2h, sono stati aggiunti goccia a goccia mediante pompa peristaltica (Gilson, minipulse, 1mL/min) una soluzione di K₂PdCl₄ (1,39 g; 2.9 mmol) in acqua (60 mL). Dopo sonicazione in bagno a ultrasuoni per 20 minuti sono stati aggiunti 100 mL di una soluzione di KOH 2.5M e a seguire 50 mL di etanolo. La miscela di reazione è stata scaldata a 80°C per 1h sotto agitazione magnetica per permettere prima la

formazione degli idrossidi e poi la riduzione del Pd^{2+} a Pd metallico depositato su C:CeO₂. Dopo aver filtrato su buchner e messo in stufa a 65°C fino a peso costante, il prodotto essiccato è stato macinato e pesato, con una resa di 4,44g.

2.2.1.3 Preparazione del catalizzatore Pd/C

Il catalizzatore a base di Pd/C nanostrutturato, e quindi privo di ceria, utilizzato per fini comparativi negli esperimenti, è stato sintetizzato tramite riduzione templata di una soluzione di $\text{K}_2\text{PdCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, usando etanolo come riducente.

Per la sintesi sono stati utilizzati 4.12 g di Vulcan XC-72 (Cabot Corp.) dispersi in circa 500 mL di H₂O e sonicati per 20 min. A questa sospensione è stata aggiunta, sotto agitazione meccanica, goccia a goccia una soluzione composta da 1,40 g di $\text{K}_2\text{PdCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) in 60 mL di acqua distillata. Completata l'aggiunta, per la quale è necessario un tempo di circa un'ora, si è aggiunto, sotto agitazione, 8,8 ml di una soluzione acquosa di KOH 2.5M (Sigma-Aldrich), e poi 50 mL di etanolo. Anche in questo caso l'aggiunta è stata eseguita goccia a goccia in un arco di tempo di circa 1 ora. La miscela è stata scaldata a riflusso, 80 °C sotto agitazione, per 1 ora, e successivamente lasciata raffreddare a temperatura ambiente. Il risultante solido è stato filtrato, lavato con acqua distillata disareata fino a pH neutro, seccato a 65°C in stufa fino a peso costante. Resa finale 4.29 g.

2.2.2 Caratterizzazione morfologico-strutturale

La caratterizzazione mediante microscopia elettronica a trasmissione (TEM) è stata eseguita tramite un microscopio CM 12 Philips con tecnologia CRYO-GATAN UHRST 3500. Prima dell'analisi, ciascun campione è stato disperso in acqua tramite bagno ad ultrasuoni e la sospensione ottenuta è stata depositata su un retino di rame ricoperto da uno strato di FormvarTM. Immagini STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) sono state registrate con microscopio Zeiss Libra 200 FE, equipaggiato con telecamera digitale e microanalisi elementare EDX (*Energy Dispersive X-Ray Analysis*). Le immagini, commentate più avanti (sezione 2.3.1), sono state ottenute filtrando gli elettroni degli orbitali di legame, in base all'energia relativa che compete loro a seconda dell'atomo di appartenenza.

2.2.3 Caratterizzazione elettrochimica in semicella

L'attività elettrochimica e la stabilità nel tempo del catalizzatore anodico sono state valutate in semicella tramite esperimenti di voltammetria, che consistono nell'applicazione di una differenza di potenziale variabile tra elettrodo di lavoro e di riferimento, la quale genera un segnale di corrente misurabile; in particolare, in voltammetria ciclica, si esegue una scansione di potenziale di tipo triangolare tra due valori V_1 e V_2 .

Per le misure è stato adoperato il potenziostato-galvanostato PARSTAT 2773 (Princeton Applied Research). La cella elettrochimica è in vetro pirex[®] con capienza di 100 mL. In degli appositi alloggiamenti vengono inseriti i tre elettrodi: elettrodo di lavoro, elettrodo di riferimento e contro elettrodo. L'elettrodo di lavoro, montato su un sostegno PAR RDE616 per elettrodo rotante, è costituito da un disco di glassy carbon con area pari a $0,1963 \text{ cm}^2$, incapsulato in un cilindro esterno di teflon. Su di esso verranno depositati per le analisi il catalizzatore di Pd/CeO₂:C e il catalizzatore Pd/C. L'elettrodo di riferimento è ad Ag/AgCl/KCl_{sat}, con setto resistente alle basi forti, mentre il contro elettrodo è costituito da un filo di platino incamiciato in un cilindro di vetro con all'estremità un setto poroso. Tutti i potenziali sono riferiti all'elettrodo reversibile ad idrogeno (RHE).

2.2.3.1 Preparazione ink

Per poter effettuare le misure in semicella occorre depositare in maniera uniforme il catalizzatore sulla superficie dell'elettrodo di lavoro. A tale scopo viene preparato un ink, che consiste in una sospensione del catalizzatore Pd/C o Pd/CeO₂:C (45mg) in una miscela di acqua distillata (1.2g) e 2-propanolo (0.7g) tramite dispersione in bagno ad ultrasuoni in acqua ottenuta mediante l'ausilio di una sonda ad ultrasuoni SONOPULS della BANDELIN electronic. Una volta preparato l'ink, ne viene depositata tramite l'ausilio di una micro-pipetta tarata, un'aliquota della sospensione di catalizzatore (10 μl) sull'elettrodo di lavoro in glassy-carbon (5mm diametro, superficie 0.1963 cm^2) e lasciato essiccare sotto flusso di azoto. Si sono poi aggiunti sul disco di glassy-carbon 2.6 μL di una soluzione di ionomero basico (Tok-AR0006) allo 0.5% in peso in 2-propanolo, e si è lasciato nuovamente a essiccare sotto azoto fino ad ottenere un film che permette l'adesione del catalizzatore al glassy carbon e la giusta conducibilità

sull'elettrodo. Il carico metallico superficiale, del solo palladio quindi, determinato dal peso dell'ink depositato, è risultato essere di circa $20 \mu\text{gcm}^{-2}$ per entrambi gli esperimenti.

2.2.3.2 Esperimenti di voltammetria ciclica in KOH

Sono stati eseguiti esperimenti di voltammetria ciclica dei catalizzatori di Pd/CeO₂:C e Pd/C in una soluzione alcalina di KOH 2M al fine di valutarne il comportamento elettrochimico e la stabilità di entrambi. Prima di effettuare le misure, la soluzione in cella è stata deossigenata tramite gorgogliamento di azoto.

Gli esperimenti effettuati consistono in delle scansioni triangolari di potenziale in un determinato intervallo di valori di potenziale V_1 ed V_2 alla velocità costante di 50 mV s^{-1} ; V_1 è impostato a 0 V vs RHE , mentre V_2 sul valore di 1.4 V vs RHE .

2.2.3.3 Esperimenti di voltammetria ciclica in formiato e KOH

Per stimare l'attività specifica dell'elettrocatalizzatore nell'ossidazione del combustibile formiato sono state effettuate delle misure di voltammetria ciclica in soluzioni acquose di formiato di potassio e KOH a diverse concentrazioni; nello specifico si sono preparate 2 soluzioni:

- HCOOK 2M in KOH 2M
- HCOOK 2M in KOH 0.5M

Le concentrazioni di KOH sono state variate al fine di poter valutare il diverso comportamento del catalizzatore nell'ossidazione del combustibile al variare del pH della soluzione. Tali concentrazioni, inoltre, sono state scelte poiché, come anche riportato in letteratura ^[66], si sono rivelate ottimali per i nostri esperimenti elettrochimici in cella completa e quindi per rendere lo studio complessivamente coerente ed omogeneo sono state lasciate invariate.

Le misure di voltammetria ciclica sono state eseguite tramite una scansione triangolare di potenziale fra i valori 0 e 1.4 V vs RHE con una velocità di 50 mV s^{-1} .

2.2.3.4 Valutazione dell'area elettrochimicamente attiva

L'EASA (*Electrochemically Active Surface Area*) del palladio per entrambi i catalizzatori (Pd/CeO₂:C e Pd/C) è stata calcolata direttamente dai voltammogrammi ottenuti, e più precisamente dall'integrazione del picco (vedi sezione 2.3.2.3) nella scansione di ritorno, attribuibile alla riduzione del monostrato di PdO_{ads} presente sulle nanoparticelle di palladio, a circa 0.7 V *vs* RHE ^[95].

2.2.4 Caratterizzazione spettroelettrochimica

La caratterizzazione spettroelettrochimica *in-situ* rappresenta un'interessante via per l'analisi delle specie presenti sulla superficie del catalizzatore ai diversi potenziali a cui esso è sottoposto. Questo avviene grazie all'utilizzo combinato di un potenziostato/galvanostato 263A (EG&G-PARC, USA), che controlla il potenziale, e di uno spettrometro FT-IR Nicolet 6700 della Thermo Electron Corporation (USA), necessario per l'acquisizione degli spettri infrarossi e per l'identificazione delle specie. La cella elettrochimica è equipaggiata con una finestra di fluoruro di calcio trasparente agli infrarossi. L'elettrodo di lavoro utilizzato per gli esperimenti è un disco di glassy carbon del diametro effettivo di 5mm (superficie geometrica 0.1963 cm²) utilizzato previo polishing tramite lappatura. Su di esso sono stati depositati 7 µL dell'ink di catalizzatore così preparato: 5 mg di catalizzatore Pd/CeO₂:C sono mescolati con 1 mL di H₂O, 1 mL di EtOH e 50 µL di Nafion (emulsione al 10%). Un filo di platino e un elettrodo a Ag/AgCl_{sat} sono stati utilizzati rispettivamente come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento. Tutte le misure sono state eseguite a temperatura ambiente. Durante la misura, l'elettrodo di palladio è stato appoggiato sulla finestra trasparente di CaF₂ in modo da formare un sottile strato di soluzione, che il fascio è costretto ad attraversare prima di venire riflesso dalla superficie del palladio ed andare al rivelatore. Le misure sono state eseguite in presenza di una soluzione composta da formiato di potassio 2M e KOH 0.5 M, in modo da poter fare un confronto con i risultati ottenuti mediante voltammetria ciclica. Ogni spettro infrarosso (risoluzione di 4 cm⁻¹) è stato derivato dall'accumulazione di 32 interferogrammi. La misura è presentata in scala relativa rispetto allo spettro di riferimento (R_{ref}) misurato a potenziale di circuito aperto (circa 0.024 *vs* RHE), secondo l'equazione 2.6 riportata di sotto. Ogni spettro è stato

misurato ad intervalli di 0.1V partendo dal potenziale di circuito aperto fino ad arrivare a 1.2V *vs* RHE.

$$R = \frac{R_s - R_{ref}}{R_{ref}} \quad Eq. 2.6$$

Secondo questa equazione le bande negative e positive dello spettro infrarosso rappresentano le specie prodotte e consumate rispettivamente.

2.2.5 Caratterizzazione elettrochimica in cella completa

Le prestazioni dell'elettrocatalizzatore anodico nei confronti dell'ossidazione del formiato sono state valutate in cella completa tramite l'acquisizione di curve di polarizzazione e curve cronopotenziometriche (sezione 2.2.5.3) alla temperatura costante di 60 °C. Tali misure sono state effettuate per ciascuna delle quattro soluzioni:

- HCOOK 4M in KOH 4M
- HCOOK 4M in KOH 2M
- HCOOK 4M in KOH 1M
- HCOOK 4M

La soluzione HCOOK 4M in KOH 4M, che è risultata essere la più efficiente, è stata poi sperimentata alla temperatura di 25 °C, in modo da poter valutare l'effetto della temperatura sulle prestazioni in cella.

Lo scopo è stato quindi quello di mettere a confronto i risultati ottenuti al variare della concentrazione di KOH e le prestazioni globali della cella, valutandone l'efficienza.

2.2.5.1 Preparazione inks e combustibile

Prima di assemblare la MEA (*Membrane Electrode Assembly*) costituita dall'anodo contenente il catalizzatore Pd/CeO₂:C, da una membrana a scambio anionico commerciale ed un catodo a base di FeCo/C commerciale, si è proceduto alla preparazione degli inks contenenti i catalizzatori da depositare sui supporti che fisicamente costituiranno l'anodo e il catodo della cella. Tutte le quantità di reagenti usate sono riportate in *Tabella 3*.

L'anodo è stato realizzato spalmando omogeneamente su un supporto di *nickel foam* da 5 cm² una densa pasta costituita da polvere di catalizzatore Pd/CeO₂:C, precedentemente sintetizzato, mescolata con alcune gocce di acqua distillata, e una

sospensione acquosa di PTFE al 10% in peso. L'anodo così ottenuto (*Figura 17*) da inserire poi in cella, è stato lasciato seccare lentamente, riparandolo dall'ambiente esterno mediante un coperchio per evitare eventuali spaccature sulla superficie. Il carico di Pd finale è di circa 2 mg cm^{-2} .

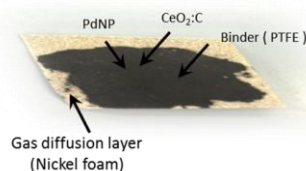


Figura 17: immagine dell'anodo realizzato. Su 5 cm^2 di nichel foam è stato depositato l'ink costituito dal catalizzatore Pd/CeO₂:C, precedentemente sintetizzato, alcune gocce di acqua distillata, e una sospensione acquosa di PTFE al 10% in peso

Il catodo è stato così preparato: si è sospesa una polvere di catalizzatore commerciale FeCo/C (in rapporto in peso 10:90) (Sigma-Aldrich), pirolizzato a 600°C , in una soluzione di etanolo/H₂O. Dopo agitazione meccanica di 20 minuti e omogenizzazione mediante ultrasuoni a 20 kHz, 60 W (Bandelin SONORPULSE UW2200 SERIES) per altri 15 minuti, si sono aggiunte delle gocce di una sospensione acquosa di PTFE al 60% in peso. Dopodiché si è adagiato con un pennello l'ink su un foglio di *Carbon Cloth* W1S 1005 (CeTech Co., Ltd), di area 50 cm^2 , ricoperto da uno strato microporoso di carbone. Dopo aver lasciato seccare in stufa a 60°C fino a peso costante, si è calcolata la quantità di carico di catalizzatore depositato per differenza con la tara del foglio di *Carbon Cloth*, rilevando un valore di circa 1.8 mg cm^{-2} . Si è infine sinterizzato a 340°C sotto flusso di azoto per 20 minuti. Una volta asciugato, sono stati ritagliati dei quadrati con area di circa 5 cm^2 , uguale a quella dell'anodo, da inserire direttamente in cella.

Tabella 3: reagenti utilizzati nella formazione degli inks

Catalizzatore	Polvere di catalizzatore (mg)	H ₂ O (mL)	EtOH (mL)	PTFE (mg)	Carico metallico (mg cm ⁻²)
Pd/CeO ₂ :C (ANODO)	100	Gocce	/	100	2
FeCo/C (CATODO)	1000	21	76	146	1.8

Per ottenere le soluzioni di combustibile riportate nella sezione 2.2.5 si è così proceduto: sono stati portati a volume in un matraccio da 100 mL con acqua distillata 33.6 g di formiato di potassio (HCOOK), per avere una concentrazione 4M; e 26 g, 13 g, 6.5 g e 0 g di KOH (86%), per avere soluzioni di potassa 4M, 2M, 1M e 0M rispettivamente. Negli esperimenti se ne utilizzerà sempre 30 mL ad ogni misura.

2.2.5.2 Assemblaggio MEA

La cella (*Figura 18*) è costituita da due placche esterne di titanio nelle quali è possibile allocare delle resistenze in grado di scaldare il dispositivo alla temperatura impostata (60°C) tramite il dispositivo di controllo Scribner 850e della Scribner-Associates (USA). Subito dopo le placche di titanio vengono posti dei collettori elettrici d'acciaio dorati, in contatto a loro volta con due piastre di grafite, sulle quali vengono appositamente realizzati dei canali per il passaggio dei reagenti e prodotti. Ciascuna piastra è a contatto con un elettrodo, l'anodo e il catodo, tra i quali viene interposta una membrana polimerica a scambio anionico (*Tokuyama*® A-201 o A-901, le cui caratteristiche sono state descritte nella *Tabella 2* della sezione 1.2.4). Tutte le tenute sono realizzate con delle semplici guarnizioni di Teflon. Il combustibile, ovvero 30 mL di soluzione di HCOOK e KOH a concentrazione variabile (sezione 2.2.5), viene rifornito all'anodo tramite una pompa peristaltica (Gilson Minipulse) impostando un flusso costante di 2.37 mL min^{-1} . Il combustibile in uscita viene ricircolato nella cella. Il catodo è invece alimentato con O_2 umidificato, con un flusso costante di 0.1 Lmin^{-1} e alla temperatura di 40 °C. Una volta assemblata, il controllo della cella viene effettuato collegando i collettori elettrici al potenziostato a 4 canali BT2000 (5A) della Arbin.

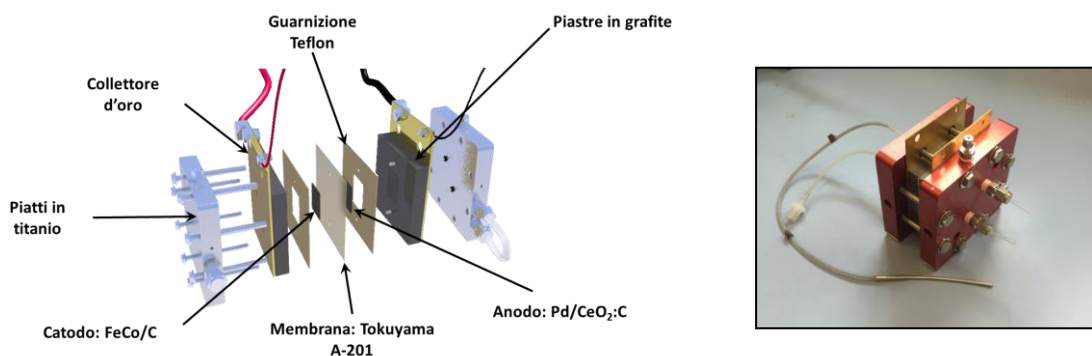


Figura 18: schema della cella scomposta nelle sue componenti e foto del prototipo assemblato in laboratorio

2.2.5.3 Misure di polarizzazione e cronopotenziometriche

Le prestazioni di una pila a combustibile sono valutate attraverso l'acquisizione di curve di polarizzazione (*Figura 19*) ovvero della densità di corrente in funzione del potenziale di cella, e di curve cronopotenziometriche (*Figura 20*), acquisite ad un valore costante di corrente (galvanostatica) per un tempo variabile, che dipende dalle condizioni e dall'efficienza della pila, fino a che il potenziale di cella non raggiunge il valore di 0V. Entrambe le misure sono state eseguite a 60 °C grazie al potenziostato a 4 canali BT2000 (5A) della Arbin. Prima di effettuare le misure con un nuovo combustibile, la cella viene smontata, lavata accuratamente con acqua deionizzata, e rimontata usando dei nuovi elettrodi e una nuova membrana. Alla fine di ogni misura viene, inoltre, recuperato il combustibile esausto, analizzato successivamente mediante analisi HPLC.

- Curva di polarizzazione (V-I): ottenuta tramite acquisizioni potenziodinamiche, eseguendo una rampa lineare di potenziale tra l'OCV (*Open Circuit Voltage*) e 0.1 V alla velocità di scansione di 10 mVs^{-1} . Da essa è possibile ricavare il valore di densità di potenza erogabile dal sistema (mW cm^{-2}). Infatti come accennato nella sezione 2.1.1, a parità di corrente erogata, un potenziale più elevato, quindi più prossimo possibile all'OCV, valore massimo teorico raggiungibile, e quindi con minori sovratensioni (polarizzazioni), comporterà una potenza ($P=V \cdot I$) erogata maggiore.

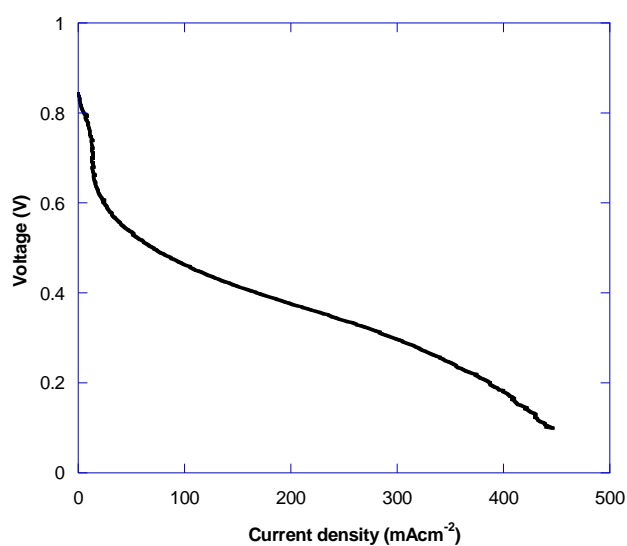


Figura 19: tipico andamento di una curva di polarizzazione. Si riporta il potenziale di scansione (V) vs la densità di corrente (in mAcm^{-2})

- Curva cronopotenziometrica: ottenuta tramite acquisizioni galvanostatiche, ad un valore costante di corrente di 250 mA. Si riporta il valore del potenziale di cella in funzione del tempo. Da questa curva è possibile ricavare importanti informazioni sul rendimento e l'efficienza della nostra cella. Infatti oltre alla durabilità, parametro molto importante, anche in ottica di un possibile scale-up, integrando la potenza ($V \cdot I$) nell'arco di tempo della misura si ottengono i valori di energia elettrica rilasciata ($E = P \cdot t$). Questi dati permettono il calcolo dell'*efficienza energetica globale* (ϵ) di una cella a combustibile, dividendo la quantità di energia rilasciata per il prodotto tra l'entalpia della reazione di ossidazione del combustibile e le moli effettivamente utilizzate (quindi il massimo teorico estraibile in energia):

$$\epsilon = \frac{i \int_0^t V(t) dt}{-mol \Delta H^\circ_{HCOOK}} \quad Eq. 2.7$$

L'altro parametro importante che si può calcolare da una curva galvanostatica è l'*efficienza faradica* (η), ovvero il rapporto tra la carica rilasciata dal combustibile ($Q = I \cdot t$) e la carica massima teorica che, in base alla quantità di combustibile usato, può essere estratta:

$$\eta = \frac{\int_0^t i(t) dt}{e^- C_{HCOOK} V_{HCOOK} F} \quad Eq. 2.8$$

con e^- gli elettroni coinvolti nella reazione di ossidazione, C_{HCOOK} e V_{HCOOK} rispettivamente la concentrazione e il volume del combustibile utilizzato, e F la costante di Faraday (96500 Cmol^{-1}). Questo parametro ci dà indicazioni sulla quantità di combustibile effettivamente consumato dal nostro sistema, quindi sulla capacità di un suo totale sfruttamento ai fini dell'erogazione elettrica, evitando quanto più possibile sprechi.

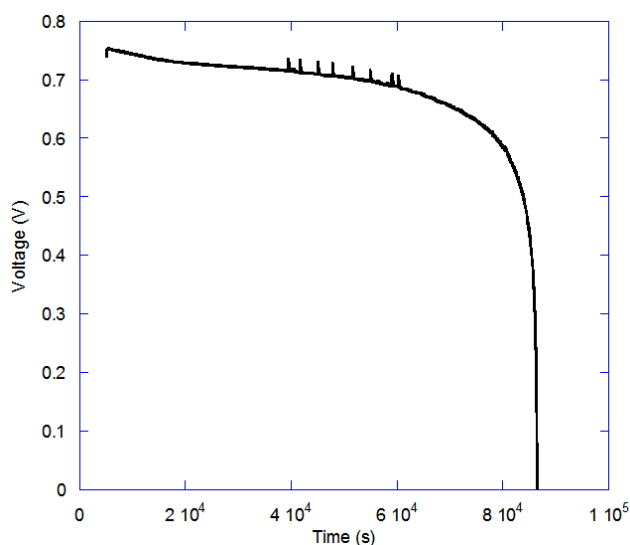


Figura 20: tipico andamento di una curva galvanostatica. Si riporta il potenziale di cella (V) in funzione del tempo (secondi)

2.2.6 Analisi combustibile esausto tramite HPLC

L'analisi quantitativa del combustibile esausto tramite HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) è stata condotta mediante un cromatografo UFLC Shimadzu, equipaggiato con un detector ad indice di rifrazione (RID) ed una colonna per acidi organici GRACE- Alltech OA-1000 (300 mm x 6.5 mm). Si opera con un eluente di H_2SO_4 0.01 N con un flusso di 0.8 mL min^{-1} e alla temperatura di 35°C . A tali condizioni la retta di calibrazione per l'acido formico ha una pendenza di $3,56 \times 10^6$ (area/concentrazione). Rapportando con tale parametro le area sottese ai picchi dei miei campioni ci siamo ricavati la loro concentrazione molare. I campioni analizzati sono stati preparati acidificando 1 mL di soluzione esausta del combustibile con 9 mL di H_2SO_4 1M. Ecco che i valori calcolati sono stati sempre moltiplicati per un fattore 10, avendo inserito in colonna un campione diluito 10 volte in acido solforico.

2.3 RISULTATI E DISCUSSIONE

2.3.1 Caratterizzazione morfologica-strutturale

Il catalizzatore a base di Pd/CeO₂:C nanostrutturato è stato sintetizzato tramite riduzione templata di una soluzione di K₂PdCl₄*6H₂O usando etanolo come riducente. Il risultante solido è stato filtrato, lavato con acqua distillata disareata fino a pH neutro, seccato a 65 °C in stufa fino a peso costante (sezione 2.2.1.2). Prima dell'analisi microscopica, ciascun campione è stato disperso in acqua tramite bagno ad ultrasuoni e la sospensione ottenuta è stata depositata su un retino di rame ricoperto da uno strato di Formvar™. Le Immagini TEM (*Transmission Electron Microscopy*) del catalizzatore Pd/CeO₂:C hanno confermato la dispersione di nanoparticelle di palladio sul supporto di ceria e carbonio (*Figura 21*). Il diametro medio delle particelle è risultato essere di 2.1 ± 0.53 nm.

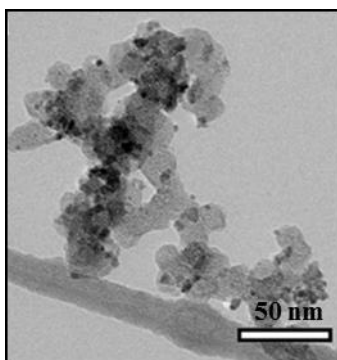


Figura 21: immagine TEM di nanoparticelle di palladio (in nero) disperse sul supporto di ceria e carbonio al 50:50 in peso. Il diametro medio delle particelle risulta essere di 2.1 ± 0.53 nm.

Immagini STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) in Z-contrast (dove il contrasto è direttamente correlato al numero atomico) hanno mostrato una non-uniforme distribuzione degli aggregati di ceria (che appaiono più chiari) sulla superficie carboniosa (che appare più scura) (*Figura 22*). Questa non omogenea dispersione potrebbe inficiare sulle prestazioni del catalizzatore. Vedremo però dalle successive caratterizzazioni elettrochimiche come ciò non avvenga. Le nanoparticelle di palladio sono di difficile individuazione, data la bassa risoluzione rispetto a CeO₂ per questa particolare strumentazione.

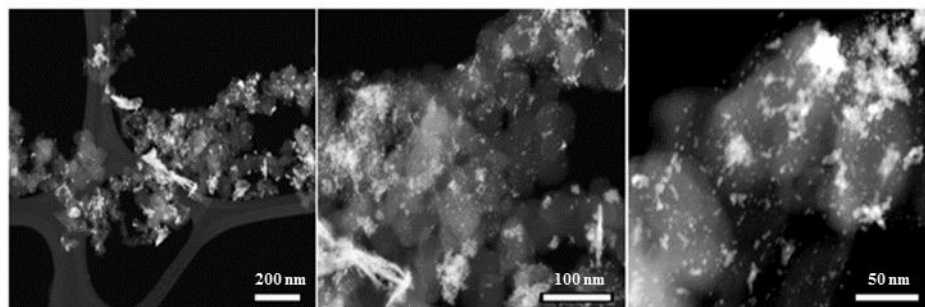


Figura 22: immagine STEM di Pd /CeO₂:C. In chiaro le zone di ceria e PdNP, in scuro la fase carboniosa

L'analisi in accoppiata STEM-EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) ha consentito una mappatura elementare, la quale ha effettivamente confermato l'accumulo di palladio sulle fase di ceria che costituisce il supporto del catalizzatore (*Figura 23*). Questa affinità può essere giustificata dal fatto che le condizioni di pH durante la sintesi del catalizzatore hanno dato origine a interazioni ioniche tra la superficie caricata della ceria e il precursore cationico di palladio in soluzione ^[96,97]. Tutto questo, combinato a una certa lipofilicità della fase carboniosa, ha condotto alla struttura rivelata.

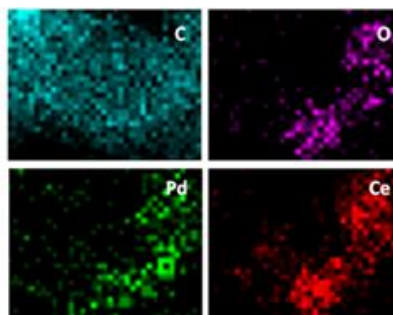


Figura 23: mappa di distribuzione degli elementi C, O, Pd e Ce che costituiscono il campione, ottenuta mediante analisi EDX. Da notare come l'elemento Pd sia prossimo alle zone di dislocazione degli atomi di cerio e ossigeno costituenti la fase di ceria del supporto

Come ampiamente riportato nella sezione 2.1.2 l'affinità tra le nanoparticelle di Pd con la fase del supporto costituita dalla ceria risulta di fondamentale importanza, poichè le particelle di CeO₂ promuovono lo scambio degli ioni idrossido sul Pd, velocizzando la formazione degli intermedi reattivi Pd-OH_{ads}, e quindi incrementando le cinetiche di reazione di ossidazione del combustibile.

2.3.2 Caratterizzazione elettrochimica in semicella

2.3.2.1 Voltammetria ciclica in KOH 2M

La *Figura 24* mostra il comportamento elettrochimico dei vari catalizzatori di palladio su $\text{CeO}_2\text{:C}$, e Pd su C, misurato nella finestra di potenziale di lavoro del palladio, in presenza di KOH 2M.

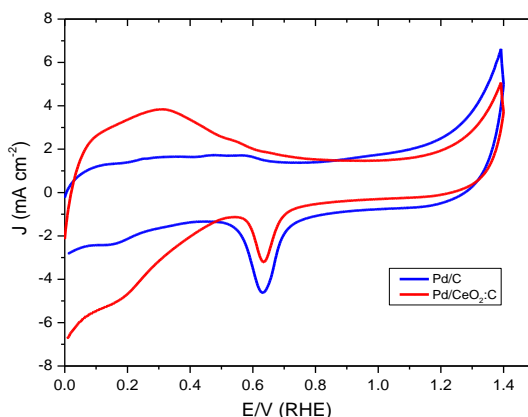


Figura 24: voltammogrammi dei catalizzatori Pd/CeO₂:C e Pd/C in una soluzione di KOH 2M

Entrambi i voltammogrammi hanno la tipica forma degli elettrocatalizzatori a base di Pd in ambiente alcalino ^[95]. Per il campione di palladio su $\text{CeO}_2\text{:C}$ partendo dal lato catodico si notano i picchi di desorbimento dell'idrogeno tra 0.20 e 0.30 V (vs RHE); a potenziali superiori si osserva una corrente anodica superiore rispetto al caso in cui il palladio è assente dal catalizzatore. Tale corrente anodica è attribuibile all'ossidazione del palladio, tuttavia non si ha una chiara evidenza sperimentale per poter affermare che tale corrente derivi dalla formazione specie Pd-OH, dal momento che il segnale è sovrapposto alla coda del picco di desorbimento dell'idrogeno. Dopo circa 0.8 V notiamo in entrambi i casi un incremento della corrente anodica dovuta alla formazione delle specie PdO_{ads} ^[66,104]. Nella scansione voltammetrica di ritorno si osserva il picco di riduzione dell'ossido di palladio (II) (PdO) centrato a 0.65 V (RHE), seguito da un picco centrato tra 0.20 e 0.25 V attribuibile all'adsorbimento dell'idrogeno sul catalizzatore. Il comportamento e la stabilità dei due catalizzatori, con ceria ed in sua assenza, sono risultati comunque molto simili.

2.3.2.2 Voltammetria ciclica in formiato e KOH

La Figura 25 mette in evidenza la differente attività catalitica degli elettrocatalizzatori palladio su $\text{CeO}_2:\text{C}$ e palladio sul solo carbonio (Pd/C) nell'ossidazione del combustibile formiato. Se in precedenza si era notato un comportamento elettrochimico analogo in assenza di combustibile, aggiungendo una soluzione di HCOOK 2M in KOH 2M, si può notare come l'ossidazione del combustibile formiato produca una corrente anodica maggiore in presenza del catalizzatore con ceria (picco di ossidazione a 132 mA cm^{-2}) rispetto al catalizzatore senza la ceria (picco di ossidazione a 91 mA cm^{-2}). Questo ci ha permesso di confermare per via elettrochimica l'effetto che la ceria ha effettivamente nel promuovere l'ossidazione del formiato in ambiente alcalino.

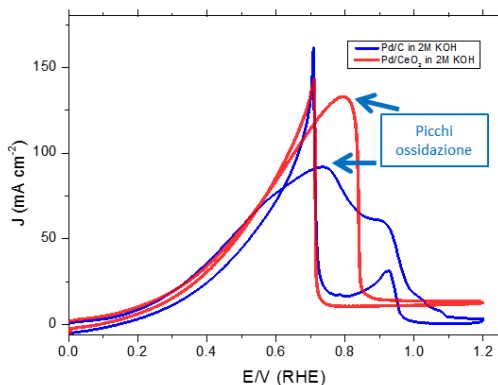


Figura 25: voltammogrammi dei catalizzatori $\text{Pd}/\text{CeO}_2:\text{C}$ e Pd/C in presenza di combustibile HCOOK 2M e KOH 2M

I valori di potenziale al quale inizia l'ossidazione del formiato (si inizia a generare corrente anodica), *onset potentials*, e i relativi picchi di corrente sono riportati in Tabella 5.

Tabella 5: valori di *onset potential* e picchi di corrente anodica relativi ai due catalizzatori Pd/C e $\text{Pd}/\text{CeO}_2:\text{C}$

Catalizzatore	Onset potential (V)	Picco di corrente (mA cm^{-2})
Pd/C	0.1	91
$\text{Pd}/\text{CeO}_2:\text{C}$	0.1	132

Avendo voluto poi valutare il comportamento dei due catalizzatori nell'ossidazione a diversi valori di pH, si è ripetuta l'analisi in una soluzione di HCOOK 2M e KOH

0.5M. Dalla *Figura 26* si può notare come rispetto alla soluzione con KOH 2M il voltammogramma vari completamente la sua forma. Il picco di ossidazione che si scorgeva con entrambi i catalizzatori a circa 0.75-0.8V scompare completamente. Questo potrebbe essere imputabile, data la più bassa concentrazione di ioni OH^- , alla minor presenza di forme di PdO_{ads} , che formando uno strato superficiale, inficiano sull'attività catalitica. Il risultato finale dell'utilizzo di una concentrazione più bassa di KOH è sì quello di generare delle correnti anodiche inferiori, ma di mantenere comunque attivo il catalizzatore per potenziali anche maggiori, ovvero il sistema continua a generare corrente anche a potenziali maggiori del valore soglia di 0.8 V precedentemente riportato.

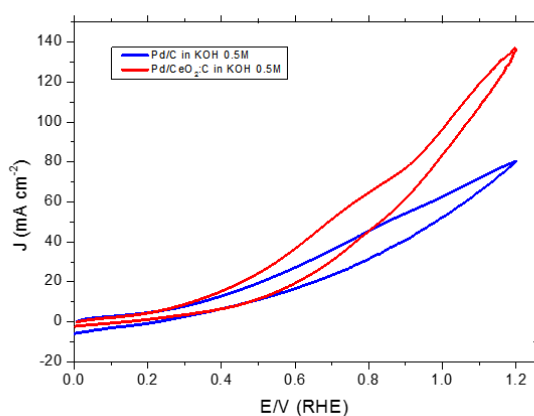


Figura 26: voltammogrammi dei catalizzatori $\text{Pd/CeO}_2\text{:C}$ e Pd/C in presenza dello stesso combustibile costituito da una soluzione HCOOK 2M e KOH 0.5M

2.3.2.3 Valutazione dell'area elettrochimicamente attiva

L'EASA (*Electrochemical Active Surface Area*) (*Figura 27*), calcolata tramite l'integrazione del picco di riduzione del PdO_{ads} nella scansione di ritorno, a circa 0.65V, ha dato come valori per i due diversi sistemi catalitici:

- $\text{Pd/C} = 7.26 \text{ m}^2\text{g}^{-1}_{\text{Pd}}$
- $\text{Pd/CeO}_2\text{:C} = 6.59 \text{ m}^2\text{g}^{-1}_{\text{Pd}}$

Questo ci ha permesso di concludere, facendo un confronto con i risultati ottenuti nella sezione precedente, che l'attività del palladio in presenza di un supporto contenente CeO_2 viene incrementata, anche se il catalizzatore espone una superficie elettrochimicamente attiva simile o addirittura di poco inferiore.

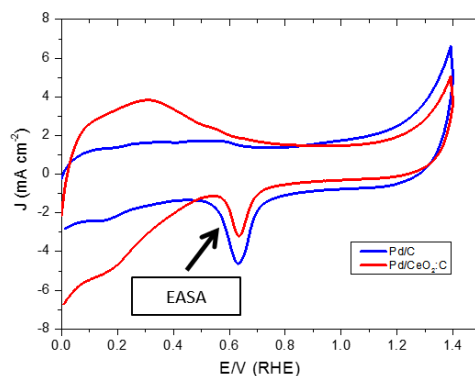


Figura 27: voltammogrammi dei catalizzatori Pd/CeO₂:C e Pd/C in una soluzione di KOH 2M, con messa in evidenza del picco di riduzione della specie PdO_{ads}, dal quale è possibile ricavare l'area elettrochimicamente attiva dei catalizzatori

2.3.3 Caratterizzazione spettroelettrochimica

La Figura 28 mostra come l'ossidazione del formiato inizi già a 0.1V. Questo risulta essere in pieno accordo con le misure di voltammetria ciclica (Tabella 5) che rivelano un valore di *onset potential* di 0.1 Volt appunto. Dall'analisi FT-IR infatti notiamo la formazione di bande di intensità positiva (consumo di reagenti) a 1594 cm⁻¹, caratteristiche dello stretching antisimmetrico del formiato [98]. A 1385 cm⁻¹ notiamo invece la presenza di una banda negativa (formazione prodotti) attribuibile al carbonato, prodotto dell'ossidazione[66]. È interessante notare come queste bande crescano d'intensità all'aumentare del potenziale, fino a un massimo di 0.8V. Per potenziali maggiori infatti non si nota ulteriore ossidazione di formiato in carbonato. Infatti anche a 1.2V (curva nera) l'andamento rimane pressoché simile a quello che si ottiene a 0.8V (curva blu). Questo è in perfetto accordo con i risultati ottenuti in voltammetria ciclica, dove si rivelava un picco di corrente anodica proprio attorno a 0.8V, dovuto alla formazione a quel potenziale di specie PdO_{ads}, con conseguente perdita di attività catalitica nella ossidazione del combustibile.

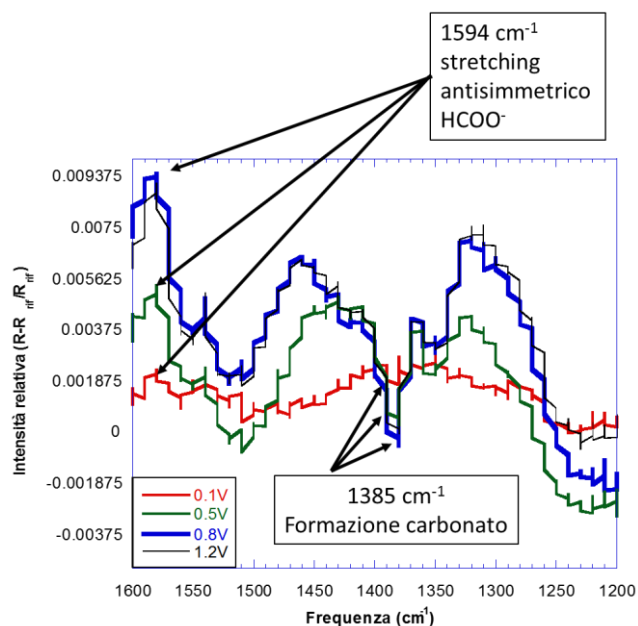


Figura 28: spettri FT-IR ottenuti in cella elettrochimica a diversi potenziali (0.1 V, 0.5V, 0.8V, 1.2V). E' stato messo in evidenza il progressivo consumo del formiato all'aumentare del potenziale (dalla curva rossa 0.1V, alla curva blu 0.8V) sottolineato dall'aumento di banda a 1594 cm^{-1} , dovuta allo stretching antisimmetrico del formiato, e la progressiva formazione di carbonato (banda negativa a 1385 cm^{-1} in aumento dalla curva rossa alla blu). La curva nera (1.2V) si sovrappone a quella calcolata a 0.8V, indice del fatto che dopo tale valore non si riscontra più ossidazione di formiato in carbonato

2.3.4 Caratterizzazione elettrochimica in cella completa

2.3.4.1 Curve di polarizzazione e di potenza

Le prestazioni del catalizzatore Pd/CeO₂:C sono state determinate tramite curve di polarizzazione (Figura 29) e di potenza (Figura 30) acquisite alla temperatura costante di 60°C e con l'utilizzo dello stesso combustibile, ma a diverse concentrazioni di KOH. Si sono provate 4 diverse soluzioni:

- HCOOK 4M in KOH 4M
- HCOOK 4M in KOH 2M
- HCOOK 4M in KOH 1M
- HCOOK 4M

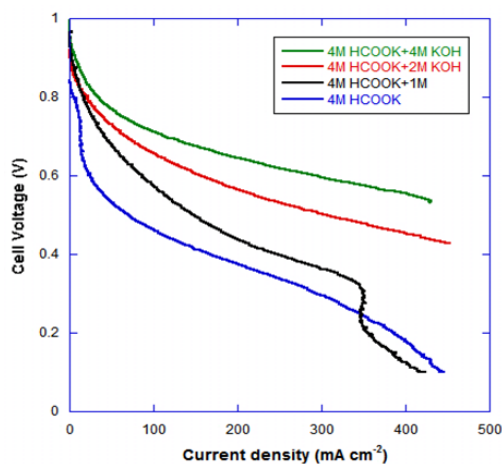


Figura 29: curve di polarizzazione di celle complete alimentate a formiato e KOH con concentrazioni rispettivamente 4/4M, 4/2M, 4/1M, 4/0M. Le misure sono state condotte alla temperatura costante di 60°C in presenza di anodo Pd/CeO₂:C (2mg cm⁻² di Pd), membrana a scambio anionico Tokuyama® A-201, e catodo FeCo/C

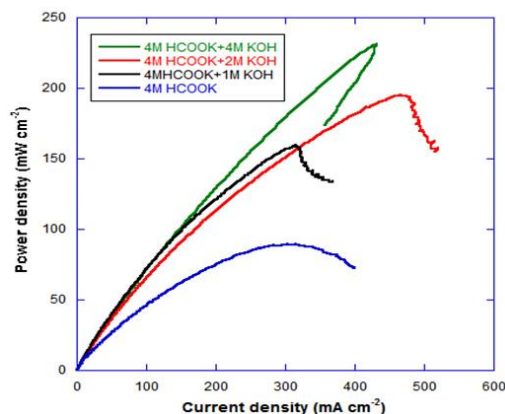


Figura 30: curve di potenza di celle complete alimentate a formiato e KOH con concentrazioni rispettivamente 4/4M, 4/2M, 4/1M, 4/0M. Le misure sono state condotte alla temperatura costante di 60°C in presenza di anodo Pd/CeO₂:C (2mg cm⁻² di Pd), membrana a scambio anionico Tokuyama® A-201, e catodo FeCo/C

È interessante notare come la densità di corrente (mAcm⁻²) e di potenza (mWcm⁻²) prodotte aumentino all'aumentare della concentrazione di KOH. Inoltre i valori ottenuti dal nostro sistema (*Tabella 6*) costituito all'anodo da Pd/CeO₂:C e al catodo da FeCo/C, sono risultati prossimi a quelli dei sistemi attualmente usati per le pile a combustibile a formiato diretto [66-72], che però utilizzano ancora il più efficiente ma costoso platino come elettrocatalizzatore. Infatti lo stato dell'arte prevede all'anodo polveri con particelle nanometriche di Pd con un carico metallico di circa 4 mgcm⁻² e al catodo nanopolveri di platino [67]. Con tale sistema il valore di densità di potenza ricavato è di 270 mWcm⁻², da confrontare con quello da noi ottenuto di 206 mWcm⁻² (*Tabella 6*).

Considerando però l'assenza di Pt al catodo, e che il carico di Pd da noi usato (2 mg cm^{-2} , sezione 2.2.5.1) è stato ridotto del 50% rispetto allo stato dell'arte, possiamo concludere che i risultati sono da considerarsi promettenti. Il mantenimento di valori elevati di corrente e potenza generata, pur in un sistema *Pt-free*, è imputabile ancora una volta alla presenza della ceria sul supporto carbonioso.

Tabella 6: valori prestazionali di celle complete alimentate a formiato e KOH con concentrazioni rispettivamente 4/4M, 4/2M, 4/1M, 4/0M. Le misure sono state condotte alla temperatura costante di 60°C in presenza di anodo Pd/CeO₂:C (2 mg cm^{-2} di Pd), membrana a scambio anionico Tokuyama® A-201, e catodo FeCo/C

Elettrolita formiato / KOH	4/4 M (60°C)	4/2 M (60°C)	4/1 M (60°C)	4/0 M (60°C)
Open circuit voltage (mV)	990	964	999	840
Maximum power density (mW cm^{-2})	231	206	159	89
Current density (at power density maximum) (mA cm^{-2})	430	377	315	304
Voltage (at power density maximum) (mV)	536	548	500	293

La soluzione HCOOK 4M in KOH 4M, che è risultata essere la più efficiente, è stata poi sperimentata alla temperatura di 25°C , in modo da poter valutare l'effetto della temperatura sulle prestazioni in cella. Come si può notare dalla *Figura 31* e dalla *Tabella 7* le prestazioni della cella vengono decisamente incrementate quando si passa da una temperatura di esercizio di 25°C ad una di 60°C .

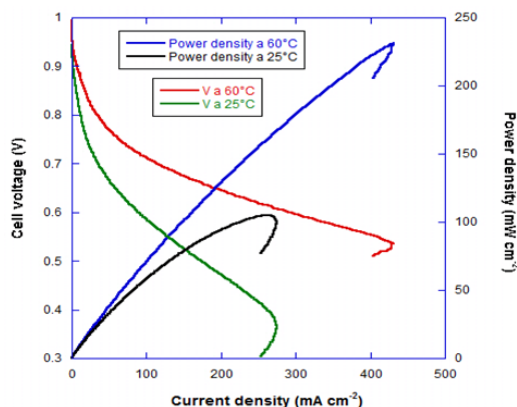


Figura 31: curve di polarizzazione e di potenza per una stessa soluzione di HCOOK e KOH 4/4M a 25°C e 60°C

Tabella 7: valori prestazionali di celle complete per una stessa soluzione di HCOOK e KOH 4/4M a 25°C e 60°C . Le misure sono state condotte in presenza di anodo $\text{Pd/CeO}_2\text{:C}$ (2mg cm^{-2} di Pd), membrana a scambio anionico Tokuyama® A-201, e catodo FeCo/C

<i>Elettrolita formiato / KOH</i>	<i>4/4 M (60°C)</i>	<i>4/4 M (25°C)</i>
Open circuit voltage (mV)	990	944
Maximum power density (mW cm^{-2})	231	105
Current density (at power density maximum) (mA cm^{-2})	430	264
Voltage (at power density maximum) (mV)	536	390

2.3.4.2 Curve cronopotenziometriche

Le 4 soluzioni di formiato e KOH (4/4, 4/2, 4/1, 4/0 M) sono state poi analizzate in galvanostatica, andando a delineare il profilo del potenziale di cella e della sua variazione nel tempo ad un valore costante di corrente di 250 mA, impostato direttamente dallo strumento. Il valore del potenziale nel tempo ci consente di comprendere la stabilità e la durabilità del sistema. Esso dovrebbe, in linea teorica, rimanere quanto più prossimo possibile al valore iniziale di *open circuit* (OCV). Questo starebbe a significare basse sovratensioni, che abbasserebbero il potenziale nel tempo, e quindi minori perdite energetiche. Come si può notare dalla *Figura 32* e dai relativi dati riportati in *Tabella 8* la stabilità e la durabilità del sistema migliora all'aumentare della concentrazione di KOH . Oltre alla durabilità, integrando la potenza ($V \cdot I$) nell'arco di tempo della misura si ottengono i valori di energia elettrica rilasciata dalla cella ($E = P \cdot t$) (kJ) e della relativa densità energetica (kJ mL^{-1}) del combustibile (sapendo che ogni prova è stata eseguita caricando direttamente in cella 30 mL di soluzione).

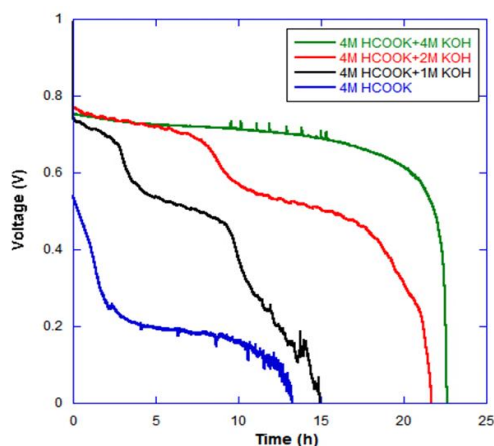


Figura 32: curve galvanostatiche, alla corrente costante di 250 mA, di celle complete alimentate a formiato e KOH con concentrazioni rispettivamente 4/4M, 4/2M, 4/1M, 4/0M. Le misure sono state condotte alla temperatura costante di 60°C in presenza di anodo Pd/CeO₂:C (2mg cm⁻² di Pd), membrana a scambio anionico Tokuyama® A-201, e catodo in FeCo/C

Tabella 8: valori prestazionali ottenuti dalla prova in galvanostatica, alla corrente costante di 250 mA, di celle complete alimentate a formiato e KOH con concentrazioni rispettivamente 4/4M, 4/2M, 4/1M, 4/0M. Si riportano la durata, l'energia rilasciata (kJ) e la densità energetica (kJmL⁻¹)

<i>Elettrolita formiato / KOH</i>	<i>4/4 M (60°C)</i>	<i>4/2 M (60°C)</i>	<i>4/1 M (60°C)</i>	<i>4/0 M (60°C)</i>
Tempo	22 h 36 m	21 h 41 m	14 h 57 m	13 h 16 m
Energia scaricata(kJ)	14	11	6	2
Densità energetica(kJmL ⁻¹)	0.46	0.37	0.2	0.08

Dai valori di energia scaricata si ricava inoltre l'efficienza energetica globale (ϵ), nonché l'efficienza faradica (η) della cella, sezione 2.2.5.3. I dati ottenuti sono riportati in Tabella 9.

Tabella 9: valori prestazionali ottenuti dalla prova in galvanostatica, alla corrente costante di 250 mA, di celle complete alimentate a formiato e KOH con concentrazioni rispettivamente 4/4M, 4/2M, 4/1M, 4/0M. Si riportano l'efficienza faradica (η) della cella e l'efficienza energetica globale (ϵ)

<i>Elettrolita formiato / KOH</i>	<i>4/4 M (60°C)</i>	<i>4/2 M (60°C)</i>	<i>4/1 M (60°C)</i>	<i>4/0 M (60°C)</i>
Efficienza faradica(%)	89	85	58	51
Efficienza energetica(%)	46	36	20	8

Se si analizzano i valori migliori, quelli ottenuti dal combustibile costituito dalla soluzione di HCOOK 4M e KOH 4M, si può sottolineare l'elevata efficienza del sistema nel consumare il combustibile rispetto al suo massimo teorico utilizzabile (89 %

di efficienza faradica), nonché l'ottima efficienza nel convertire l'energia chimica racchiusa nel combustibile in energia elettrica rispetto a quella massima teoricamente trasformabile (46% di efficienza energetica). Se si pensa che la conversione in energia di un motore a combustione interna si aggira attorno al 30%, che il muscolo umano ha un'efficienza del 20-25%, e la luce incandescente circa del 5%, possiamo affermare che i valori ottenuti sono stati eccellenti, sempre considerando che una delle caratteristiche e vantaggi delle pile a combustibile è proprio quella di elevata capacità di conversione dell'energia (introduzione, sezione 1.2.1). Può essere interessante sottolineare come, grazie all'elevata densità energetica del combustibile (0.46 kJ mL^{-1}) e all'ottima efficienza energetica della cella (46%), si potrebbero alimentare vari dispositivi elettronici, quali telefoni cellulari, o laptops, semplicemente modulando, a seconda del quantitativo di energia richiesta, il volume di combustibile adoperato. In *Tabella 10* sono posti a confronto i quantitativi di volume ed energia richiesta per caricare due comuni dispositivi elettronici mediante due diverse celle DFFC, alimentate entrambe da una soluzione HCOOK/KOH (4/4M), ma con due diversi catalizzatori, Pd/C (stato dell'arte) e Pd/CeO₂:C (nostro prototipo). Da notare come, sebbene le quantità di combustibile siano simili, tuttavia il nostro sistema, che possiede un carico di palladio di 2 mg cm^{-2} , ovvero la metà rispetto allo stato dell'arte^[66], ci permetta di ottenere stesse prestazioni con un minor dispendio economico.

Tabella 10: dispositivi elettronici caricati con DFFC. Condizioni: 60°C, combustibile soluzione HCOOK/KOH (4/4M), e catalizzatori Pd/C (stato dell'arte) e Pd/CeO₂:C (nostro prototipo) rispettivamente

Dispositivo	Energia richiesta per una singola carica (kJ)	Volume di combustibile per una singola carica (mL) e cat= Pd/C	Volume di combustibile per una singola carica (mL) e cat= Pd/CeO ₂ :C
Telefono cellulare	43	100	92
Laptop	324	750	710

2.3.5 Analisi del combustibile esausto mediante HPLC

Come esplicitato nella sezione 2.2.6 i risultati delle analisi sulle 4 soluzioni di combustibile usate:

- HCOOK 4M in KOH 4M
- HCOOK 4M in KOH 2M
- HCOOK 4M in KOH 1M
- HCOOK 4M

sono stati ottenuti rapportando le area sottese ai picchi dei miei campioni (tempo di ritenzione di 8 minuti circa) con $3,56 \cdot 10^6$ (area/concentrazione), pendenza della retta di calibrazione relativa all'acido formico. I valori calcolati sono stati sempre moltiplicati per 10, avendo inserito in colonna campioni diluiti 10 volte in acido solforico. Tutti gli esausti hanno fornito un valore approssimativo di formiato residuo di 0.2 M, indice del fatto che il consumo di formiato è stato consistente, in pieno accordo con i valori di efficienza faradica ottenuti in cella completa, e che inoltre esso è risultato essere indipendente dalla concentrazione di KOH presente nel combustibile di partenza.

2.4 CONCLUSIONI

Rimpiazzare il Nafion[®], membrana a scambio cationico, commercialmente usata nei tradizionali sistemi *Fuel Cells*, con una membrana a scambio anionico ha consentito l'utilizzo di un ambiente alcalino nelle pile a combustibile alimentate a formiato diretto (DFFC), aprendo la strada ad un più promettente e sostenibile sfruttamento di questa tecnologia. Questo perché è possibile svincolarsi dal platino quale elettrocatalizzatore efficiente ma costoso, rimpiazzandolo con il sempre efficiente ma più economico palladio, oltre che con metalli non nobili, quali ferro e cobalto, che in tale ambiente non subiscono fenomeni di corrosione né *cross-over* del combustibile. Tuttavia l'ambiente alcalino, rispetto a quello acido, abbassa le cinetiche di ossidazione di circa 100 volte [73]. Intervenire quindi sulla velocità di ossidazione anodica, permettendo, in linea di principio, cinetiche più veloci e perdite (sovratensioni) minori, è stato l'obiettivo di questo progetto di ricerca. Ciò è stato reso possibile grazie alla sintesi, studio e utilizzo di catalizzatori di palladio supportati su ossido di Cerio (IV), ceria. La presenza di tale ossido ha avuto un effetto di promozione per la formazione delle specie OH_{ads}^- sulla

superficie del palladio e conseguentemente si è osservato un aumento della velocità di reazione (e quindi delle correnti dovute all'ossidazione del formiato). Analisi STEM e EDX hanno confermato la forte interazione Pd-ceria, mentre prove in semicella hanno dimostrato il suo effetto di miglioramento delle cinetiche di reazione, e quindi delle correnti prodotte. I valori di densità di corrente sono passati da 91 mAcm^{-2} in assenza di ceria, a 132 mA cm^{-2} in sua presenza, a parità di carico di catalizzatore e di superficie elettrochimicamente attiva. Si sono poi sperimentate le prestazioni di una pila a formiato diretto, realizzata con Pd/CeO₂:C all'anodo, e FeCo/C al catodo, con un combustibile di HCOOK 4M e KOH a diverse concentrazioni. La soluzione con KOH 4M ha fornito i migliori risultati, con valori di picchi di potenza elettrica generata di circa 260 mWcm^{-2} . Questi sono valori simili a quelli ottenuti da DFFC tradizionali, ma che lavorano con un carico doppio di Pd all'anodo (4 mg cm^{-2} , invece che i 2 mgcm^{-2} da noi utilizzati), e con un catalizzatore catodico ancora a base di platino. Entrambi i fattori limitano di molto il possibile scale-up di questo sistema. In tal senso la nostra ricerca ha dato ottimistici risultati sempre in un'ottica di possibili sviluppi futuri. Tuttavia le ottime prestazioni in termini di rendimento e durabilità abbiamo visto essere dipese fortemente dall'utilizzo del KOH, nonché della sua concentrazione. Analisi LCA (*Life Cycle Assessment*)^[74] di questo additivo da noi usato per l'incremento delle cinetiche di ossidazione hanno sottolineato un impiego poco sostenibile dello stesso. Infatti la sua produzione per via elettrolitica a partire da cloruro di potassio ha un consumo netto in energia di 6.2 kJg^{-1} . Per ottenere la nostra soluzione con KOH 4M, che ha fornito i migliori risultati (14 kJ di energia scaricati) sono stati impiegati 26 g di potassa, che corrispondono a circa 160 kJ per la loro produzione per via elettrolitica. In tali condizioni lo spreco energetico sorpasserebbe di gran lunga il guadagno, e verrebbe a mancare la sostenibilità del processo. Avendo però osservato che le nostre celle a combustibile erogano comunque corrente in assenza di KOH, seppur con valori più bassi (89 mWcm^{-2} per una soluzione HCOOK/KOH 4/0 M vs i 260 mWcm^{-2} per una soluzione HCOOK/KOH 4/4 M), la possibile soluzione potrebbe essere quella di un'ottimizzazione del comparto anodico, incrementando le cinetiche di ossidazione pur senza l'impiego di potassa come additivo al combustibile. Un'interessante strada potrebbe essere quella dell'utilizzo all'anodo di additivi ionomerici, di natura cationica, che producano un effetto di incremento della conducibilità, in combinazione con il già sperimentato effetto di promozione garantito dalla ceria.

3 IONOMERI COME ADDITIVI PER L'ELETTROCATALIZZATORE ANODICO

3.1 INTRODUZIONE

Le pile a combustibile alimentate a formiato (*DFFC*) rappresentano ad oggi una tecnologia per la produzione di energia elettrica *pulita* dalle interessanti prospettive, data la loro capacità di abbinare a elevate efficienze e prestazioni un'ottima sostenibilità ambientale. Sono tuttavia ancora pochi gli studi^[66-73] incentrati sull'ottimizzazione di tale sistema. Si è già visto (sezione 2.3.4) come l'impiego della ceria come supporto addizionale al carbonio possa essere un primo passo in tale direzione, permettendo l'innalzamento dei valori prestazionali della cella, in termini di potenza erogabile, di stabilità e durabilità, oltre ad un più completo sfruttamento del combustibile (efficienza faradica). Questo garantisce una migliore sostenibilità anche economica, fondamentale per un possibile scale-up del processo. Tuttavia si è anche riscontrato come l'effetto di incremento delle prestazioni sia da imputare non solo all'aggiunta della ceria, ma anche alla presenza della potassa come additivo al combustibile formiato. Avendo però questa un costo elevato, data la sua produzione per via elettrolitica^[74], si è provato a svincolarci dal suo utilizzo, ottenendo risultati effettivamente più deludenti. Riportando ad esempio il solo parametro *potenza erogata* per cm^{-2} di superficie di catalizzatore presente, si può notare come si passi da 260 mWcm^{-2} , per una soluzione HCOOK/KOH 4/4M, a 89 mWcm^{-2} , per una soluzione HCOOK/KOH 4/0M. Si rende quindi quanto mai necessaria una ulteriore ottimizzazione dell'anodo, per incrementare le cinetiche di ossidazione del combustibile, pur senza l'impiego di potassa come additivo. Ciò ha riguardato questa parte della nostra ricerca. La strada scelta è stata quella di aggiungere ionomeri all'elettrocatalizzatore anodico, al fine di incrementare le proprietà meccaniche, e di stabilità, nonché la conducibilità e le prestazioni dell'intero sistema catalitico.

3.1.1 La scelta dello ionomero

Uno ionomero è una macromolecola costituita da uno scheletro polimerico di dimensioni variabili, che espone funzionalità cariche, in grado di garantire una migliore mobilità alle specie elettrolitiche in soluzione, minimizzando così le resistenze e quindi le dissipazioni energetiche, incrementando di conseguenza la resa elettrica e l'efficienza della cella. Esso viene additivato al supporto conduttivo (*Figura 33*), garantendo anche migliori proprietà, quali resistenze meccaniche e d'attrito, e di stabilità chimica ed elettrochimica. Nel nostro caso specifico le sue peculiarità dovranno inoltre essere:

- ❑ Presenza di gruppi cationici, dato l'ambiente alcalino
- ❑ Solubilità ottimale in qualche solvente (l'aggiunta all'ink di catalizzatore, che andrà depositato poi su nichel foam (*gas diffusion layer*) avviene da una soluzione di ionomero)
- ❑ Stabilità alle temperature di esercizio (60°C) e all'ambiente di reazione

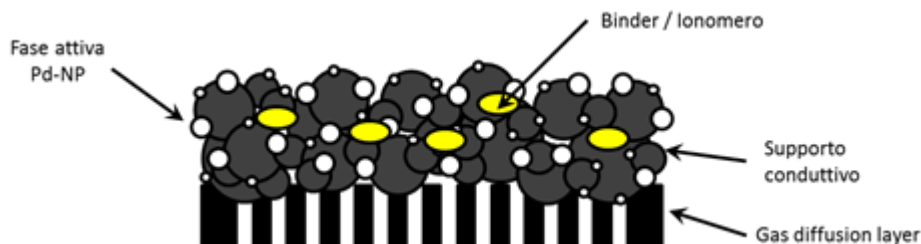


Figura 33: rappresentazione schematica delle parti componenti l'elettrocatalizzatore

A tal fine si è scelto di sintetizzare e utilizzare un nuovo ionomero, costituito da un copolimero avente composizione variabile di *vinilbenzilcloruro* (VBC) e di *4-fluorostirene* (4-FS) (*Figura 34a, 34b*), successivamente attivato alla conduzione anionica mediante quaternizzazione per trattamento con un'ammina bifunzionale altamente reattiva, la DABCO, 2,2,2-diazobiscicloottano (*Figura 34c*).

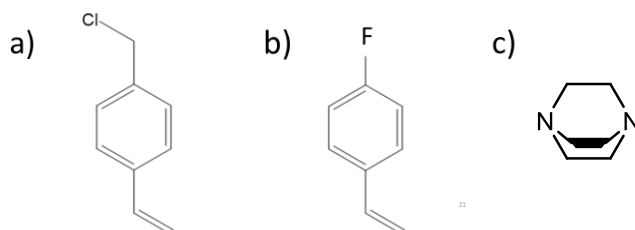


Figura 34: a) vinilbenzilcloruro (VBC); b) 4-fluorostirene (4-FS); c) 2,2,2-diazobiscicloottano (DABCO)

La scelta è stata fatta sulla base delle caratteristiche che tali molecole posseggono, e che risultano appropriate per il sistema da realizzare:

- ❑ *vinilbenzilcloruro* (VBC): il doppio legame stirenico è altamente reattivo per via radicalica; la presenza del gruppo aromatico dona maggiore resistenza chimica; il gruppo clorometilenico facilita la funzionalizzazione (costo 0.5 € mL⁻¹);
- ❑ *4-fluorostirene* (4-FS): oltre alla presenza del gruppo vinilico e aromatico l'atomo di fluoro garantisce idrofobicità, minor swelling, minor solubilità in acqua al polimero, che così non defluisce, e maggior solubilità dell'O₂, nostro ossidante (costo 30 € g⁻¹);
- ❑ *2,2,2-diazobiscicloottano* (DABCO): altamente reattiva. Non possedendo idrogeni in β, si evitano reazioni di eliminazione, quali quella di Hoffman. La presenza di due atomi di azoto garantisce elevata conducibilità a seguito dell'amminazione sul copolimero, così come pure un certo grado di reticolazione. Questo, come vedremo dona maggior stabilità termo-meccanica, ma al contempo peggior solubilità. Relativamente poco costosa (0.2/0.8 € g⁻¹).

Tutti i passaggi di sintesi e caratterizzazione dello ionomero, ampiamente esposti nella sezione seguente, possono essere così brevemente descritti: a seguito di purificazione dei monomeri si è proceduto ad una co-polimerizzazione in massa per via radicalica, ottenendo diverse composizioni molari. I copolimeri ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia ¹H-NMR, per la verifica dei rapporti molari tra i monomeri, e cromatografia GPC, per l'identificazione del peso molecolare dei polimeri. Si è proceduto poi con l'amminazione, facendo reagire i gruppi clorometilenici del copolimero con la DABCO. L'effettiva, nonché quantitativa sostituzione è stata verificata mediante analisi spettroscopica FT-IR. Al fine di elucidare la stabilità termica e di identificare i valori delle temperature di transizione vetrosa (T_g) si sono compiute analisi TGA e DSC rispettivamente. Per meglio comprendere la struttura dello ionomero si è compiuta una analisi XRPD (*X-Ray Powder Diffraction*). L'ultimo passaggio è stato quello della valutazione delle prestazioni della cella a combustibile alimentata a formiato, stavolta senza KOH, utilizzando un anodo, sempre costituito dal catalizzatore Pd/CeO₂:C, ma additivato con i nuovi ionomeri sintetizzati.

3.2 PARTE SPERIMENTALE

3.2.1 Sintesi

3.2.1.1 Purificazione dei monomeri

I monomeri commerciali (*Sigma-Aldrich*) sono stati purificati per rimuovere lo stabilizzante *t*-butilcatecolo (500 ppm) mediante i seguenti passaggi (*Figura 35*):

- 10 mL di monomero sono stati lavati più volte con una soluzione acquosa di NaOH al 25% in imbuto separatore. La fase organica (superiore, di colore giallo) è stata separata da quella acquosa (inferiore, rossa e ricca di stabilizzante estratto)
- Neutralizzazione con acqua distillata. La fase organica (inferiore, bianca e opalescente) viene estratta da quella acquosa (superiore e trasparente)

Il *vinilbenzilcloruro* (VBC) è stato poi distillato sottovuoto con pompa a membrana (20-30 Torr): la distillazione è stata spinta a temperatura elevata e si nota che si stabilizza a 93° C, questo per la corrispondenza, essendo la T_{eb} 229 °C a $P_{ambiente}$ (760 Torr). Il monomero è stato infine recuperato e conservato in atmosfera inerte su setacci molecolari a -20 °C.

Non è stato invece possibile purificare mediante distillazione il *4-fluorostirene* (4-FS), nemmeno con pompa meccanica (10^{-2} Torr) dato che tutto il monomero è evaporato velocemente ma senza distillare nel pallone di raccolta. Di conseguenza, la purificazione è stata condotta eluendo il monomero all'interno di una colonna riempita di cotone, allumina basica, e sabbia (si scambiano gli idrossidi della allumina con gli idrossidi dell'inibitore che rimane intrappolato, mentre il monomero scende purificato). Anch'esso è stato conservato sotto N_2 su setacci molecolari a -20 °C.

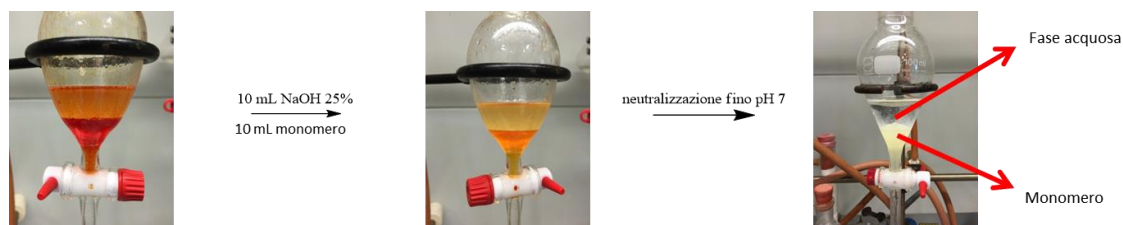
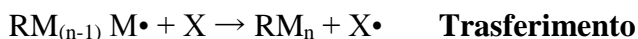
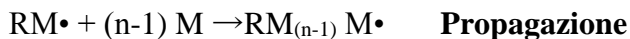


Figura 35: passaggi per la purificazione del VBC

3.2.1.2 Polimerizzazione radicalica

3.2.1.2.1 Generalità

I monomeri *4-vinilbenzilcloruro* e *4-fluorostirene* purificati sono stati utilizzati per la preparazione di omopolimeri e copolimeri mediante reazioni di polimerizzazione a catena in massa, in presenza di un iniziatore radicalico. Una polimerizzazione a catena viene definita radicalica quando i portatori della catena cinetica sono radicali liberi. Un radicale libero è rappresentato da un frammento molecolare ottenuto dalla rottura omolitica di un legame covalente; l'elettrone spaiato così ottenuto non partecipa ad alcun legame. La presenza di un elettrone libero rende il radicale una specie altamente reattiva, in grado di addizionarsi a molecole contenenti legami multipli (es. etilene, stirene, cloruro di vinile, butadiene, ecc.): questa reattività verso i composti insaturi costituisce la base della polimerizzazione radicalica^[105]. Il decorso del processo può essere schematicamente rappresentato dalla sequenza di reazioni riportata:



Nel primo stadio, di dissociazione dell'iniziatore, si genera il *radicale primario* $R\cdot$. La rottura omolitica del legame può avvenire per via termica, fotochimica o per reazioni di ossidoriduzione (iniziatori *redox*). Il metodo più comune è quello della dissociazione termica o fotochimica di legami relativamente deboli di sostanze quali perossidi organici ed inorganici, idroperossidi, azo e diazocomposti, mono e di solfuri, ecc^[105]. Per le nostre polimerizzazioni si è usato l'azocomposto 2,2'-azo-bis-isobutirronitrile (AIBN) (*Figura 36*):

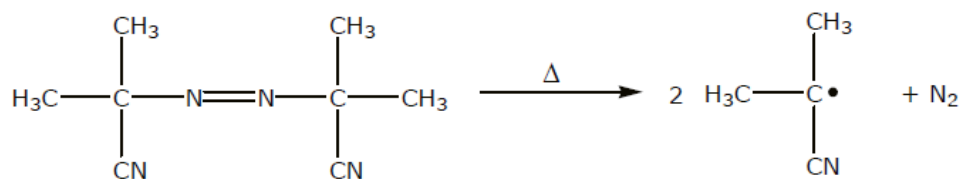
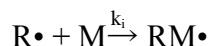


Figura 36: formazione del radicale primario per decomposizione termica (oltre 50°C) di AIBN

Il radicale primario $R\bullet$ reagisce rapidamente con monomeri insaturi attaccando il legame π e formando un nuovo radicale al quale resta unito:



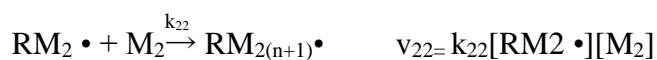
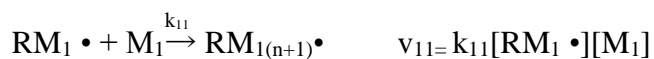
in cui $RM\bullet$ rappresenta il *primo radicale* della catena in accrescimento, M è il monomero e k_i è la costante cinetica dello stadio d'inizio. Dopo l'inizio si ha l'addizione del monomero sul primo radicale della catena in accrescimento e la catena si propaga con lo spostamento del centro attivo radicalico all'estremità della stessa; a questo stadio ne seguono rapidamente moltissimi altri che costituiscono una serie di reazioni di crescita, racchiuse nella seguente espressione:



L'attacco del monomero sul primo radicale della catena in accrescimento può avvenire su una delle due estremità: dalla testa o dalla coda. Generalmente, nelle polimerizzazioni radicaliche di monomeri vinilici la struttura della catena in accrescimento contiene sequenze testa-coda (regioselettività)^[106]. I processi di trasferimento e di terminazione possono aver luogo sia con molecole normalmente presenti nella miscela di polimerizzazione (unità monomeriche, catene in accrescimento, iniziatore, eventuali impurezze, ecc.), che con molecole opportunamente aggiunte per regolare il peso molecolare del prodotto polimerico, il quale dipende dal rapporto tra velocità di propagazione e quelle di trasferimento e terminazione.

La copolimerizzazione a catena (radicalica o ionica) di due monomeri può essere descritta mediante due tipi di specie in accrescimento $RM_1\bullet$ e $RM_2\bullet$, caratterizzate rispettivamente da unità monomeriche terminali del tipo M_1 e del tipo M_2 .

Nel caso che si escluda, come spesso accade, l'effetto "penultimo", le quattro possibili reazioni di propagazione sono:



Per catene sufficientemente lunghe si può affermare che i monomeri vengono consumati quasi esclusivamente nelle reazioni di propagazione, per cui la loro velocità di entrata nella catena polimerica deve risultare uguale a quella della loro scomparsa dalla miscela di alimentazione. Ciò equivale a scrivere:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[RM_1\bullet][M_1] + k_{21}[RM_2\bullet][M_1] \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[RM_2\bullet][M_2] + k_{12}[RM_1\bullet][M_2] \quad \text{Eq. 3.2}$$

Ponendo $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ e $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ si ottiene l'equazione di copolimerizzazione:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \quad \text{Eq. 3.3}$$

dove r_1 ed r_2 sono i *rapporti di reattività relativa* e rappresentano le velocità relative di addizione (al centro attivo) del monomero corrispondente al centro attivo rispetto all'altro monomero.

Infine sostituendo $\frac{[M_1]}{[M_2]} = x$ e $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = n$ in Eq. 3.3 si ottiene:

$$n = x \frac{r_1 x + 1}{x + r_2} \quad \text{Eq. 3.4}$$

Tale equazione consente di calcolare la composizione istantanea $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ del copolimero che trae origine da una miscela di monomeri di cui siano noti il rapporto delle concentrazioni (x) e i rapporti di reattività monomerica (r_1 ed r_2). Oppure si potrebbero ricavare i rapporti di reattività, calcolando la composizione istantanea dei monomeri attraverso uno studio cinetico a vari tempi dall'inizio della polimerizzazione. La sua applicabilità è generale e prescinde dal tipo di iniziatore e dalla sua natura, sia essa radicalica oppure ionica.

Le copolimerizzazioni a catena possono essere suddivise in tre categorie in base al valore assunto dal prodotto tra i rapporti di reattività:

- se $r_1 \cdot r_2 = 1$ si ha la *copolimerizzazione "ideale"*: i due monomeri mostrano la stessa reattività verso i due centri attivi e si ottiene un polimero casuale (*random*);

- se $r_1 \cdot r_2 < 1$ si ha la *copolimerizzazione "alternata"*: ogni centro attivo preferisce sommarsi all'altro monomero: in particolare, per $r_1=r_2$ si ottiene un polimero alternato perfetto;
- se $r_1 \cdot r_2 > 1$ si ha la *copolimerizzazione "a blocchi"*: ciascun centro attivo preferisce sommarsi con il proprio monomero.

3.2.1.2.2 Omopolimerizzazione del 4-vinilbenzilcloruro (VBC) e copolimerizzazione tra 4-vinilbenzilcloruro (VBC) e 4-fluorostirene (4-FS)

Nel corso di questo progetto di ricerca sono state condotte tre polimerizzazioni radicaliche:

1. Omopolimerizzazione del solo 4-vinilbenzilcloruro (VBC) (100 % in moli)
2. Copolimerizzazione tra 4-vinilbenzilcloruro (VBC) e 4-fluorostirene (4-FS) al 50:50 in moli %
3. Copolimerizzazione tra 4-vinilbenzilcloruro (VBC) e 4-fluorostirene (4-FS) al 75:25 in moli %

Lo scopo è stato quello di poter verificare la diversa stabilità dei polimeri, nonché indagare il possibile effetto sul comportamento elettrochimico in cella, una volta aggiunti al catalizzatore, al variare delle composizioni molari dei due monomeri.

La *Figura 37* riporta lo schema delle copolimerizzazioni effettuate in laboratorio, mentre la *Tabella 11* indica le quantità di reagenti utilizzati. Per tutte le polimerizzazioni si è così agito: in uno schlenk da 25 mL munito di agitatore magnetico sono stati introdotti, in atmosfera d'azoto, i mL riportati in tabella di 4-vinilbenzilcloruro (VBC) e 4-fluorostirene (4-FS), più un quantitativo di iniziatore radicalico AIBN, pari all'1% delle moli totali di monomero limitante. Lo schlenk è stato posto su un termomanto in alluminio anodizzato (Radleys) e termostatato a 70 °C mediante vertex. La reazione è stata terminata dopo 3 ore interrompendo il riscaldamento. La purificazione dei polimeri (*Figura 38*) è stata fatta tramite l'aggiunta di cloroformio per disciogliere il prodotto altamente viscoso. La soluzione, posta in apposito imbuto, è stata quindi gocciolata in metanolo (non-solvente in rapporto 10:1), e lasciata in agitazione per 24h. I polimeri precipitati sono stati filtrati e purificati mediante riprecipitazione in metanolo da una soluzione di cloroformio. I prodotti

ricavati, solidi bianchi dall'aspetto simile al polistirene, sono stati quindi seccati alla pompa meccanica per l'eliminazione del solvente residuo. Le rese dei polimeri ottenuti e le conversioni dei rispettivi monomeri sono stati riportati in *Tabella 11*. I polimeri sono stati poi caratterizzati mediante spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR), risonanza magnetica nucleare ($^1\text{H-NMR}$), analisi termogravimetrica (TGA), calorimetria differenziale a scansione (DSC) e cromatografia di permeazione su gel (GPC).

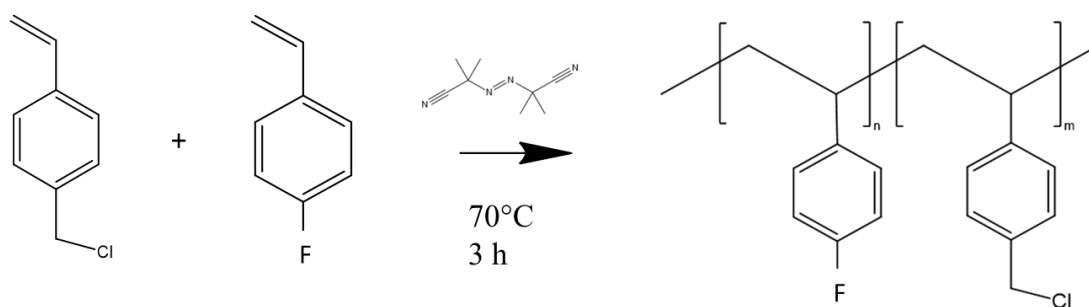


Figura 37: schema della copolimerizzazione tra 4-vinilbenzilcloruro (VBC) e 4-fluorostirene (4-FS)

Tabella 11: reagenti utilizzati nelle polimerizzazioni. “m” ed “n” si riferiscono ai valori teorici di unità ripetitive di 4-vinilbenzilcloruro (VBC) e 4-fluorostirene (4-FS) rispettivamente, all'interno dei tre polimeri sintetizzati, prendendo 1 come valore di moli totali

	Reagenti	Moli	Quantita'	Resa (%)	Conversione (%)
Co-polimero (m=0.5;n=0.5)	AIBN	1.4E-4 (1%)	22 mg	62	/
	4-FS	1.4E-2	1.66 mL		53
	VBC	1.4E-2	2 mL		70
Co-polimero (m=0.75;n=0.25)	AIBN	8.4E-5 (1%)	13.7 mg	39	/
	4-FS	8.4E-3	1 mL		12
	VBC	2.5E-2	3.54 mL		44
Omopolimero (m=1;n=0)	AIBN	1.8E-4 (1%)	29 mg	52	/
	4-FS	/	/		/
	VBC	1.8E-2	2.5 mL		53

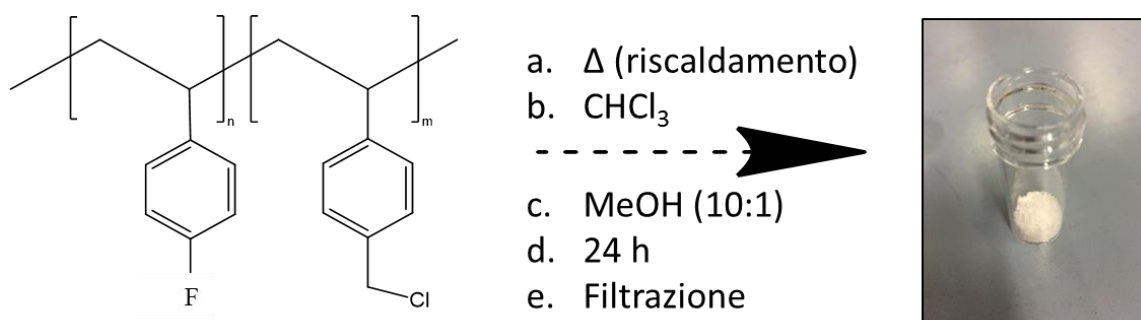


Figura 38: passaggi di purificazione dei polimeri sintetizzati. Dopo l'aggiunta di cloroformio e agitazione magnetica a caldo, per disciogliere il prodotto altamente viscoso, la soluzione, posta in apposito imbuto, è stata gocciolata in metanolo, lasciata in agitazione per 24h e poi filtrata su buchner

3.2.1.3 Amminazione dei polimeri con DABCO

I gruppi clorometilenici dell'omopolimero di 4-vinilbenzilcloruro (chiamato VBC 100) e dei due copolimeri tra 4-vinilbenzilcloruro e 4-fluorostirene al 75:25 e 50:50 in moli (chiamati rispettivamente VBC 75 e VBC 50) sono stati fatti reagire quantitativamente con l'ammina bifunzionale 2,2,2-diazobiscicloottano (DABCO) (Figura 34c) mediante sostituzione nucleofila ^[99]. La quaternizzazione risultante ha portato alla formazione degli ionomeri che sono stati poi aggiunti ai catalizzatori anodici per DFFC per incrementarne la conducibilità. Sebbene si sia lavorato in largo eccesso di ammina, per garantire una sostituzione quantitativa, non si è potuto evitare un certo grado di reticolazione, cosa che ha portato a problemi di solubilità per gli ionomeri. In *Tabella 12* vengono riportate le quantità dei reagenti utilizzati. La procedura sperimentale per tutti e tre i polimeri è stata così condotta (Figura 39): si è sospeso il polimero in metanolo, e a seguito di aggiunta di DABCO si è scaldato a riflusso sotto agitazione magnetica per 48 h. L'amminazione ha permesso la dissoluzione del polimero in metanolo, dapprima non-solvente.

Tabella 12: reagenti utilizzati nelle reazioni di amminazione con 2,2,2-diazobiscicloottano (DABCO), e rapporto percentuale fra le quantità in moli dei polimeri e di DABCO utilizzata per l'amminazione

Reagenti	Quantità	% $\frac{n \text{ VBC}}{n \text{ DABCO}}$
Omopolimero VBC 100	0.5 g	7.7
Copolimero VBC 75	0.5 g	5.5
Copolimero VBC 50	0.5 g	4.5
MeOH	200 mL	/
DABCO	5 g	/

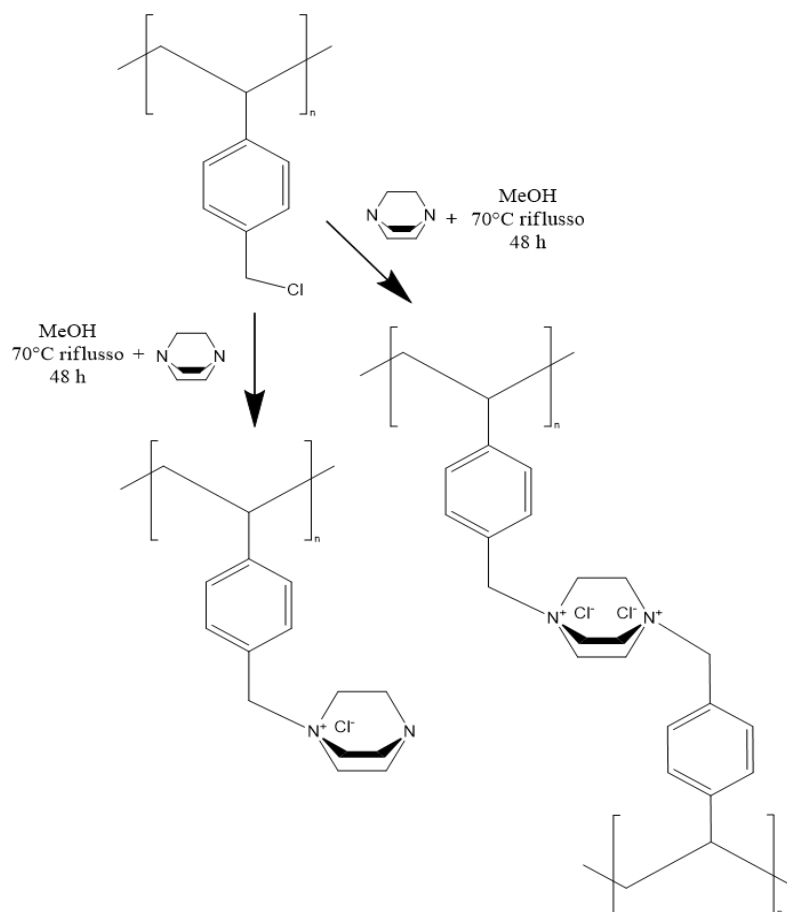


Figura 39: rappresentazione schematica della reazione di sostituzione nucleofila di 2,2,2-diazobicicloottano (DABCO) sui gruppi clorometilenici dei polimeri, con possibile formazione di struttura disalficata e reticolata

Il MeOH è stato quindi allontanato al rotavapor, e lo ionomero rimasto è stato sospeso in tetraidrofurano (THF), per solubilizzare e rimuovere la DABCO residua. Si è infine filtrato su imbuto buchner, e lasciato seccare il prodotto ottenuto in stufa a 40 °C per 48h. Le quantità in grammi degli ionomeri ottenuti sono riportate in *Tabella 13*.

Tabella 13: grammi ottenuti dei polimeri VBC al 100% e dei co-polimeri contenenti rispettivamente 4-vinilbenzilcloruro al 75% e 50% in moli, tutti a seguito di amminazione con DABCO e formazione dei corrispondenti ionomeri (VBC 100-DABCO; VBC 75-DABCO; VBC 50-DABCO)

<i>Polimero</i>	<i>Quantità (g)</i>
<i>VBC 100-DABCO</i>	1.25
<i>VBC 75-DABCO</i>	0.72
<i>VBC 50-DABCO</i>	0.47

3.2.2 Caratterizzazione

3.2.2.1 Spettroscopia ^1H -NMR

Gli spettri ^1H -NMR sono stati registrati mediante uno spettrometro Bruker operante a 400 MHz a 25 °C. I campioni sono stati disciolti in cloroformio deuterato (CDCl_3) ed analizzati in tubi da 5 mm. Come riferimento interno è stato utilizzato il segnale del solvente.

3.2.2.2 Spettroscopia FT-IR

Gli spettri infrarossi sui polimeri non amminati (VBC 100, VBC 75, VBC 50) e amminati (VBC 100-DABCO, VBC 75-DABCO, VBC 50-DABCO) sono stati registrati mediante uno spettrometro FT-IR Perkin Elmer Spectrum One interfacciato ad un personal computer e controllato dal software "Spectrum". I campioni sono stati analizzati a seguito di preparazione di pasticche in KBr.

3.2.2.3 Analisi cromatografica di permeazione su gel (GPC)

Le analisi GPC sono state effettuate mediante uno strumento con due colonne in serie PL gel 5 μm "Mixed-d", Polymer Laboratories (GB), con pompa per HPLC *Jasco* mod. PU-1580. Lo strumento è provvisto di detector spettrofotometrico *Perkin-Elmer* LC-75 e detector RI *Jasco* mod. 830-RI. Le prove sono state effettuate sciogliendo 40 mg di campione in 10 cc di cloroformio per HPLC. La soluzione è stata filtrata in provette, opportunamente pulite con un flusso di azoto anidro. La curva di calibrazione è stata costruita con standard di polistirene monodisperso e i pesi molecolari medi ottenuti sono stati corretti per un fattore corrispondente al rapporto (peso unità monomerica media) / (peso unità stirenica). Le analisi sono state condotte sui polimeri VBC 100, VBC 75, VBC 50 allo scopo di determinarne il peso molecolare medio numerale (M_n), ponderale (M_w) e l'indice di polidispersione (I_d).

3.2.2.4 Analisi termogravimetrica (TGA)

Le analisi termogravimetriche sono state condotte mediante uno strumento Seiko Exstar 7200, che utilizza un flusso di azoto con portata 200 mL/min. I vari campioni esaminati sono stati sottoposti a riscaldamento da 25 °C a 700 °C con una velocità di scansione di 10 °C/min. Le scansioni sono state effettuate sotto flusso d'azoto.

3.2.2.5 Analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC)

Le analisi calorimetriche sono state condotte mediante uno strumento Perkin Elmer 4000 con sistema di raffreddamento Intracooler a triplo stadio. I vari campioni esaminati (3-9 mg) sono stati sottoposti ad un ciclo di riscaldamento-raffreddamento-riscaldamento nell'intervallo di temperatura di 30 °C ÷ 150 °C, ad una velocità di scansione di 10 °C/min. La lettura della temperatura di transizione vetrosa (T_g) è stata effettuata sul termogramma relativo al secondo riscaldamento.

3.2.2.6 Analisi di diffrazione di raggi-X su polveri (XRPD)

Gli spettri di diffrazione di raggi X di polveri (XRPD) sui campioni VBC 100 e VBC 100-DABCO sono stati acquisiti a temperatura ambiente tramite un diffrattometro PANanalytical X'PERT PRO, utilizzando come radiazione sorgente la $K\alpha$ del rame ($\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) in un intervallo di angolo 2θ compreso tra 5.0 e 120°, tramite scansione continua utilizzando un tempo di conteggio di 49.5s e un passo di acquisizione di 0.0263°. Sul campione VBC 100-DABCO è stato svolto un esperimento XRPD a temperatura variabile *in-situ* in camera calda (Anton PAAR, HTK 1200), eseguito in atmosfera inerte di argon con una velocità di riscaldamento di 10 °C min⁻¹, in un intervallo di temperatura compreso tra 20 °C e 180 °C.

3.2.2.7 Caratterizzazione elettrochimica in cella completa

Come descritto nella sezione 2.2.5 le prestazioni dell'elettrocatalizzatore anodico nei confronti dell'ossidazione del formiato sono state valutate in cella completa tramite l'acquisizione di curve di polarizzazione e curve cronopotenziometriche, alla temperatura costante di 60 °C. Le misure, questa volta, non sono state effettuate su quattro soluzioni diverse di HCOOK 4M e KOH a concentrazione variabile, bensì su identiche soluzioni di solo HCOOK 4M senza potassa. Si sono pertanto sintetizzati e testati quattro elettrocatalizzatori anodici, che come i precedenti sono costituiti dal catalizzatore Pd/CeO₂:C. Tre di essi sono stati però additivati con i nuovi ionomeri sintetizzati:

- No ionomero
- Ionomero VBC 100-DABCO
- Ionomero VBC 75-DABCO
- Ionomero VBC 50-DABCO

Lo scopo è stato quindi quello di mettere a confronto i risultati ottenuti e le prestazioni globali della cella, valutandone l'efficienza, al variare del tipo di ionomero aggiunto al catalizzatore, con un combustibile privo di KOH.

3.2.2.7.1 Preparazione inks

Dopo aver condotto sugli ionomeri prove di solubilità in molti solventi organici e loro miscele, l'unico solvente che ha consentito un buon grado di dispersione è risultato essere il metanolo. Si è pertanto preparata una dispersione al 4% in peso, alla vista molto oleosa e viscosa. La *Tabella 14* riporta i quantitativi di reagenti e solventi usati per l'ottenimento degli inks da depositare su nichel foam, il supporto elettroconduttivo da inserire in cella nel comparto anodico (*Figura 40*).

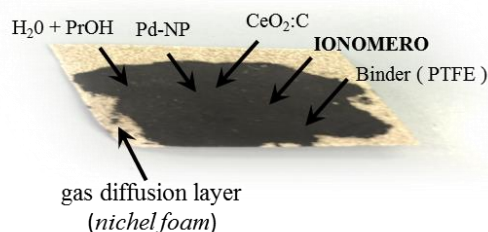


Figura 40: immagine dell'anodo realizzato. Su 5 cm² di nichel foam è stato depositato l'ink costituito da polvere di catalizzatore Pd/CeO₂:C, precedentemente sintetizzato, acqua distillata, 1-propanolo come solvente e una dispersione al 4 % di ionomero in MeOH

Tabella 14: reagenti e solventi utilizzati per la formazione degli inks

<i>Catalizzatore Pd/CeO₂:C (mg)</i>	<i>H₂O (mg)</i>	<i>1-PrOH (mg)</i>	<i>PTFE (mg)</i>	<i>IONOMERO (4%) (mg)</i>
100	180	1200	100	125

3.2.2.7.2 Assemblaggio MEA

Fatta eccezione per la composizione dell'anodo, additivato degli ionomeri, e del combustibile di alimentazione della cella, ora costituito da una soluzione acquosa 4M di solo formiato, privo di KOH, l'assemblaggio delle parti costituenti la pila a combustibile DFFC ha ricalcato esattamente le procedure descritte nella sezione 2.2.5.2, pagina 37.

3.2.2.7.3 Misure di polarizzazione e cronopotenziometriche

Le prestazioni del nuovo elettrocatalizzatore anodico, additivato con gli ionomeri, nei confronti dell'ossidazione del formiato sono state valutate nuovamente in cella completa, tramite l'acquisizione di curve di polarizzazione e curve cronopotenziometriche alla temperatura costante di 60 °C. La sezione 2.2.5.3, pagina 38-40, descrive pienamente le caratteristiche dei grafici che si vanno ad ottenere, con la relativa strumentazione, nonché le informazioni estrapolabili dalle curve acquisite attraverso queste analisi elettrochimiche.

3.3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.3.1 Analisi spettroscopica ^1H -NMR

Attraverso l'indagine ^1H -NMR è stato possibile verificare la composizione molare dei copolimeri sintetizzati, e calcolare i rapporti di reattività dei co-monomeri costituenti. Mediante i valori delle aree relative ai picchi che si notano negli spettri acquisiti (*Figura 41*) è stato possibile risalire alla effettiva percentuale delle unità di VBC presenti nei polimeri sintetizzati VBC 100, VBC 75 e VBC 50.

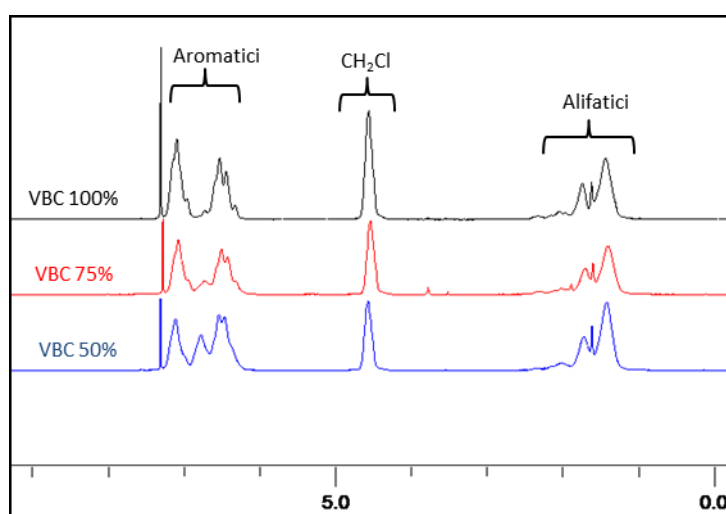


Figura 41: spettri ^1H -NMR dell'omopolimero VBC 100 e dei due copolimeri VBC 75 e VBC 50, con i rispettivi segnali utilizzati nel calcolo della percentuale di unità VBC contenute nei tre polimeri

Le aree utilizzate per tale valutazione sono quelle corrispondenti ai seguenti picchi:

$\delta = 6-7$ ppm (H aromatici, di cui $4H$ appartenenti al VBC, e $4H$ al 4-FS per i copolimeri VBC 75 e VBC 50) \rightarrow (*integrale aromatici*)

$\delta = 4.5$ ppm ($2H -\text{CH}_2\text{Cl}$) \rightarrow (*integrale CH_2Cl*)

I contributi relativi a ciascuna unità ripetitiva sono stati ricavati mediante le seguenti relazioni:

$$\text{Contributo 4-FS} = \frac{\left(\text{integrale aromatici} - \frac{\text{integrale } \text{CH}_2\text{Cl}}{2} \times 4 \right)}{4} \quad \text{Eq. 3.5}$$

$$\text{Contributo VBC} = \frac{\text{integrale } \text{CH}_2\text{Cl}}{2} \quad \text{Eq. 3.6}$$

La percentuale di ogni unità monomerica è stata infine ricavata dalle seguenti espressioni:

$$\% \text{ VBC} = \frac{\text{contributo } CH_2Cl}{\Sigma \text{ contributi monomeri}} \times 100 \quad \text{Eq. 3.7}$$

$$\% \text{ 4-FS} = \frac{\text{contributo F}}{\Sigma \text{ contributi monomeri}} \times 100 \quad \text{Eq. 3.8}$$

La *Tabella 15* riporta i valori dei *chemical shift* (ppm), i valori degli integrali dovuti al contributo del VBC rispetto al valore unitario del contributo aromatico tutto (VBC + 4-FS), e le % in moli dell'unità ripetitiva VBC all'interno dell'omopolimero VBC 100, e dei due co-polimeri VBC 75 e VBC 50 rispettivamente.

Tabella 15: valori dei *chemical shift* (ppm), degli integrali relativi ai singoli picchi, e delle moli percentuali di unità ripetitive VBC presenti nei tre polimeri

		<i>Chemical shift</i> (δ) (ppm)	<i>Valore integrale</i>	<i>Moli VBC (%)</i>
Omopolimero VBC 100	-CH ₂ Cl	4.5	0.49	100
	-CH aromatici	6-7	1	
Co-polimero VBC 75	-CH ₂ Cl	4.5	0.41	82
	-CH aromatici	6-7	1	
Co-polimero VBC 50	-CH ₂ Cl	4.5	0.30	60
	-CH aromatici	6-7	1	

Le effettive % in moli del VBC (100, 82, 60) si discostano leggermente da quelli che dovrebbero essere i valori teorici (100, 75, 50). Tuttavia possiamo affermare che la copolimerizzazione è avvenuta, che siamo molto prossimi alla composizione molare ricercata per i singoli polimeri, e che i valori risultano essere comunque accettabili per le successive prove elettrochimiche in cella completa.

Con i valori delle composizione molarie calcolate sono stati inoltre ricavati i rapporti di reattività della coppia di co-monomeri (r_1 e r_2) mediante il metodo di *Kelen e Tudos*^[100]. Tale metodo si basa sulla regressione lineare dei dati sperimentali mediante l'equazione 3.9^[107]:

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi) \quad \text{Eq. 3.9}$$

dove α è un parametro ricavato dai dati sperimentali ed η e ξ sono variabili correlabili rispettivamente alla composizione dei monomeri nel co-polimero e nell'alimentazione. Nel nostro caso abbiamo a disposizione solo due co-polimeri e il calcolo dei rapporti di reattività non ci consente di ottenere un andamento univoco in funzione della composizione del co-polimero. Comunque, dall'interpolazione degli unici due valori calcolati di η e ξ dovuti ai co-polimeri VBC 75 e VBC 50, ponendo $\xi = 1$ ricaviamo r_1 , mentre ponendo $\xi = 0$ si ricava $-r_2/\alpha$ sempre dall'equazione di *Kelen e Tüdös*:

$$r_1 = 1.87$$

$$r_2 = 0.57$$

I valori dei rapporti di reattività r_1 e r_2 , calcolati sulla base dei dati ottenuti dall'analisi $^1\text{H-NMR}$, stanno quindi ad indicare che il co-polimero è generalmente costituito da sequenze in cui ad una unità monomerica di VBC ne succede in maniera preferenziale una uguale dello stesso monomero, portando a blocchi più lunghi di sequenze di VBC.

3.3.2 Analisi cromatografica su gel di permeazione (GPC)

Per la determinazione dei pesi molecolari dell'omopolimero VBC 100, e dei copolimeri VBC 75 e VBC 50 si è fatto ricorso ad analisi cromatografica ad esclusione sterica. La *Figura 42* riporta la funzione di distribuzione ponderale (compresa fra 0 e 1) e la % della funzione stessa (compresa fra 0 e 100) rispetto al logaritmo dei pesi molecolari. La funzione di distribuzione ponderale evidenzia la probabilità che una catena abbia quel dato peso molecolare. Si può notare come la distribuzione dei pesi molecolari risulti essere abbastanza ampia, di tipo monomodale, con uno scodamento delle curve verso le frazioni a peso molecolare più elevato. Questo è inoltre riscontrabile per tutti e tre i polimeri a prescindere dalla % di VBC presente in essi.

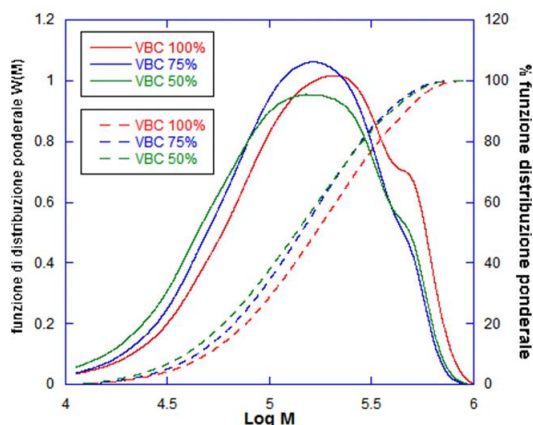


Figura 42: funzione di distribuzione ponderale (compresa fra 0 e 1) e % della funzione di distribuzione ponderale (compresa fra 0 e 100) rispetto al logaritmo dei pesi molecolari

Nella *Tabella 16* vengono riportati il peso molecolare medio ponderale (M_w), numerico (M_n) e l'indice di polidispersità (M_w/M_n) per i tre polimeri.

Tabella 16: peso molecolare medio ponderale (M_w), numerico (M_n) e indice di polidispersità (M_w/M_n) per l'omopolimero VBC 100, e per i due co-polimeri VBC 75 e VBC 50

	M_w	M_n	$ID = \frac{M_w}{M_n}$
VBC 100	216500	106000	2.038
VBC 75	181200	94000	1.931
VBC 50	180000	85700	2.097

Si può notare come il peso molecolare decresca al decrescere della percentuale di VBC (che pesa di più (152 Da) rispetto al co-monomero 4-fluorostirene (122 Da)), fermo restando che tutte le catene abbiano lo stesso grado di polimerizzazione. L'indice di polidispersità oscilla attorno ad un valore prossimo a due. Sono valori accettabili e comuni per polimerizzazioni di tipo radicalico condotte in massa. La polidispersità non risulta essere determinante per l'applicazione finale di tali materiali come ionomeri.

3.3.3 Analisi spettroscopica FT-IR

Sono stati registrati spettri infrarossi sui polimeri non amminati (VBC 100, VBC 75, VBC 50) e sugli ionomeri amminati (VBC 100-DABCO, VBC 75-DABCO, VBC 50-DABCO). La *Figura 43* riporta per comodità il confronto fra lo spettro *FT-IR* del solo co-polimero VBC 50 prima e dopo trattamento con l'ammina terziaria 2,2,2-diazobicicloottano (DABCO), dato che gli spettri degli altri polimeri e ionomeri hanno evidenziato un andamento simile. In particolare, negli spettri di tutti i polimeri esaminati prima della amminazione, si possono notare le bande dovute allo stretching (ν) del gruppo $\text{CH}_2\text{-Cl}$ dell'unità VBC nella zona compresa fra 600 e 800 cm^{-1} , ed al suo bending (δ) a 1265 cm^{-1} .

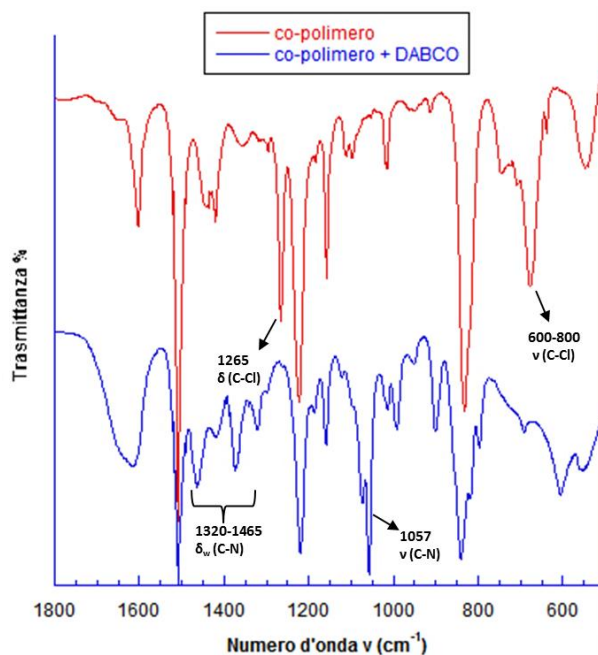


Figura 43: confronto fra lo spettro *FT-IR* del co-polimero VBC 50 (grafico rosso), e quello del co-polimero VBC 50-DABCO amminato (grafico blu). Dall'ingrandimento compreso fra le frequenze 600 e 1800 cm^{-1} possiamo notare in particolare la scomparsa dei segnali imputabili allo stretching (ν) ed al bending (δ) del gruppo $\text{CH}_2\text{-Cl}$ dell'unità VBC, rispettivamente a 600-800 cm^{-1} e 1265 cm^{-1} , rimpiazzati dalla formazione di un segnale intenso a 1057 cm^{-1} e di bande comprese tra 1320 e 1465 cm^{-1} , attribuibili allo stretching del legame C-N ed al bending wagging (δ_w) dei legami N-C-H rispettivamente

A seguito del trattamento con DABCO notiamo la completa scomparsa di tali bande, e la contemporanea formazione di un segnale molto intenso a 1057 cm^{-1} , attribuibile allo stiramento del legame C-N, oltre alla comparsa di bande tra 1320 e 1465 cm^{-1} , imputabili al bending wagging (δ_w) dei legami N-C-H. Risulta inoltre dalla letteratura^[101], che a seguito della formazione di un sale d'ammonio quaternario si possono rilevare due nuove bande comprese tra quelle a 1455 e 1313 cm^{-1} . Tutto ciò ci ha consentito di poter confermare l'avvenuta, nonché quantitativa amminazione dopo trattamento con DABCO.

3.3.4 Analisi termogravimetrica (TGA)

Sono state condotte analisi termogravimetriche su tutti i co-polimeri prima della amminazione e a seguito della formazione dei corrispettivi ionomeri. La *Figura 44* riporta per comodità il confronto fra le curve termogravimetriche del solo co-polimero VBC 50 prima e dopo trattamento con l'ammina terziaria 2,2,2-diazobiscicloottano (DABCO), dato le curve relative agli altri polimeri e ionomeri hanno evidenziato un andamento simile.

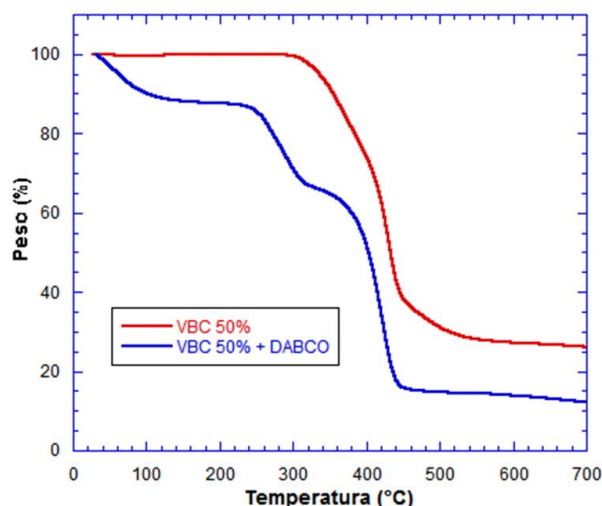


Figura 44: curve termogravimetriche del co-polimero VBC 50 (linea rossa) prima e dopo trattamento con l'ammina terziaria 2,2,2-diazobiscicloottano (DABCO) (linea blu)

La prima curva (linea rossa) riporta l'andamento del co-polimero non amminato VBC 50. Come da letteratura^[102] si possono notare due step degradativi, il primo a $\sim 318\text{ }^{\circ}\text{C}$, dovuto alla perdita dei gruppi $-\text{CH}_2\text{Cl}$, ed il secondo a $\sim 410\text{ }^{\circ}\text{C}$, imputabile alla degradazione dello scheletro carbonioso principale delle macromolecole. La seconda curva invece (linea blu) riporta l'andamento degradativo dello stesso co-polimero ma

dopo trattamento con DABCO. Si può notare intanto una perdita consistente in peso (~ 10%) per temperature inferiori a 100 °C, attribuibile al rilascio di solvente residuo, MeOH utilizzato per l'amminazione. La seconda degradazione si nota poi a ~ 241 °C, per la perdita di sale d'ammonio, mentre il terzo step a ~ 350 °C è sempre dato dal deterioramento del backbone principale. La *Tabella 17* riporta i valori delle varie temperatura di degradazione per i due polimeri, e le % in massa residue rispetto al valore iniziale.

Tabella 17: temperature di inizio degradazione per il co-polimero VBC 50, e per lo ionomero VBC 50-DABCO, e le % in massa residue in corrispondenza delle varie temperature

	<i>Temp inizio degradazione (°C)</i>	<i>% massa residua</i>
VBC 50	318	70
	410	26
VBC 50 + DABCO	241	65
	350	15

Si può pertanto sottolineare uno shift di ~ 60-70 °C verso temperature più basse a seguito dell'amminazione del co-polimero. Tuttavia il sistema è risultato rimanere comunque stabile per valori < 241 °C, e quindi adatto per l'utilizzo in *Fuel Cells* che lavorano a basse temperature, come le PEM o quelle ad Alcol diretto (DAFC), sezione 1.2.2.1. In particolare lo ionomero può essere applicato per incrementare la conducibilità delle nostre celle a formiato diretto (DFFC), da noi mantenute ad una temperatura di esercizio di 60 °C.

3.3.5 Analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC)

L'analisi DSC dei campioni VBC 50, VBC 75 e VBC 100 non amminati ha mostrato temperature di transizione vetrosa (T_g) di ~ 111-112 °C, per tutti i polimeri (*Figura 45*). Questi sono valori prossimi a quelli riscontrabili in letteratura ^[103] per l'omopolimero PVBC (*poli-vinilbenzilcloruro*).

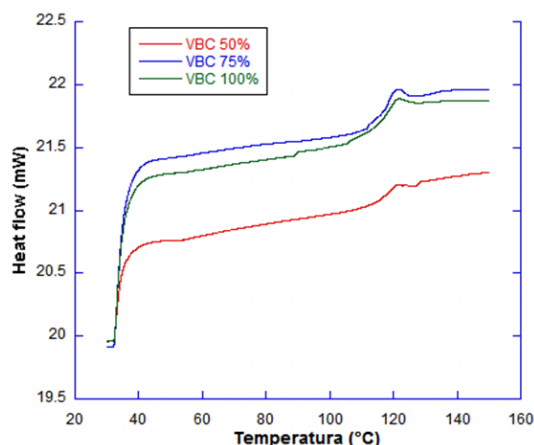


Figura 45: DSC dei co-polimeri PRIMA dell'amminazione

A seguito di amminazione con DABCO si nota invece l'assenza degli step dovuti alla transizione vetrosa, e la comparsa di due picchi endotermici a ~ 60 °C e 80 °C, che decrescono in intensità col diminuire della % di VBC all'interno dei campioni (*Figura 46*). Questo potrebbe essere imputabile alla diversa quantità di ammina all'interno dei differenti co-polimeri ($\text{VBC 100-DABCO} > \text{VBC 75-DABCO} > \text{VBC 50-DABCO}$), e quindi ad un diverso grado di reticolazione, che conduce a possibili e differenti riarrangiamenti strutturali. L'ipotesi più probabile è che essi siano dovuti alla formazione di zone cristalline, a seguito di trattamento con DABCO, le quali si modificano e si riarrangiano col variare della temperatura, supposizione che è stata in effetti confermata da analisi di diffrazione a raggi X su polveri (XRPD), sezione seguente.

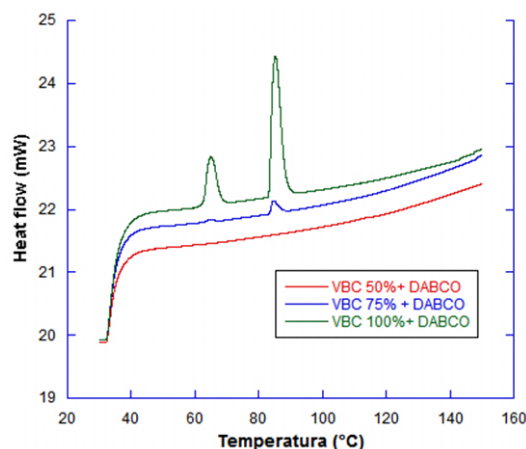


Figura 46: DSC dei co-polimeri DOPPO l'amminazione

3.3.6 Analisi di diffrazione di raggi-X su polveri (XRPD)

Dal primo diffrattogramma (curva a) della *Figura 47*, registrato sull'omopolimero amminato VBC 100-DABCO, il quale da analisi DSC aveva mostrato due picchi endotermici ben distinti a ~ 60 e 80 °C (*Figura 46*), si nota la comparsa di picchi nella regione degli angoli di Bragg compresa fra 15° e 20° , attribuibili alla formazione di zone cristalline, rispetto all'omopolimero non amminato VBC 100 (curva b), che mostra il classico diffrattogramma di un polimero amorfo, privo di picchi ben definiti in corrispondenza di precisi angoli di diffrazione.

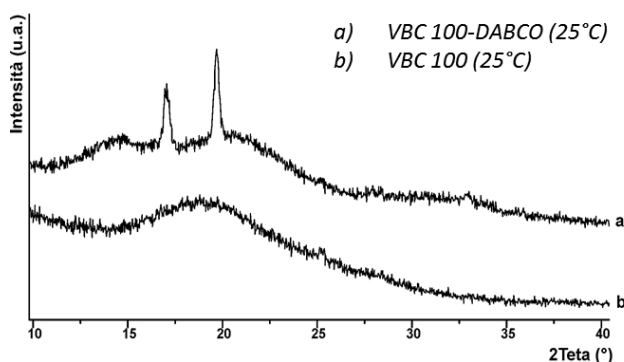


Figura 47: diffrattogrammi dei due omopolimeri VBC 100 e VBC 100-DABCO alla temperatura costante di 25 °C

Per poter poi meglio indagare l'effetto della temperatura sulla struttura cristallina dello ionomero VBC 100-DABCO si è ripetuto l'analisi di diffrazione, stavolta variando la temperatura *in-situ* in camera calda, in atmosfera inerte di argon con una velocità di riscaldamento di 10 °C min^{-1} , in un intervallo compreso tra 20 °C e 180 °C. Come si può notare dalla *Figura 48* proprio alle temperature di 60 °C e 80 °C, in pieno accordo con le analisi DSC, si ha un netto cambio nella cristallinità dello ionomero. Oltre gli 80 °C il picco "a" scompare definitivamente, e si ha la conseguente comparsa di un intenso picco all'angolo 2θ di $\sim 17^\circ$ (picco "b"). Inoltre il picco "c" all'angolo di 19° , che già era diminuito in intensità a 60 °C, scompare definitivamente oltre il valore di 80 °C. Per le temperature comprese fra tale valore soglia e 180 °C i diffrattogrammi sono risultati molto simili, ed è stato riportato per semplicità raffigurativa solo quello a 150 °C. Può essere interessante notare come il raffreddamento finale per riportare il sistema nuovamente a 25 °C abbia condotto ad una struttura diversa da quella di partenza (primo e ultimo diffrattogramma di *Figura 48*), suggerendo una evoluzione della struttura cristallina con la storia termica del polimero. Non essendoci ancora riscontri in

letteratura, queste modifiche sono di difficile attribuzione, anche se possiamo comunque evidenziare un riarrangiamento strutturale dello ionomero dovuto al cambio di temperatura. Questo può portare ad un possibile effetto sulla conducibilità ionica alla temperatura di esercizio da noi impostata, 60 °C appunto, per le celle a combustibile a formiato diretto.

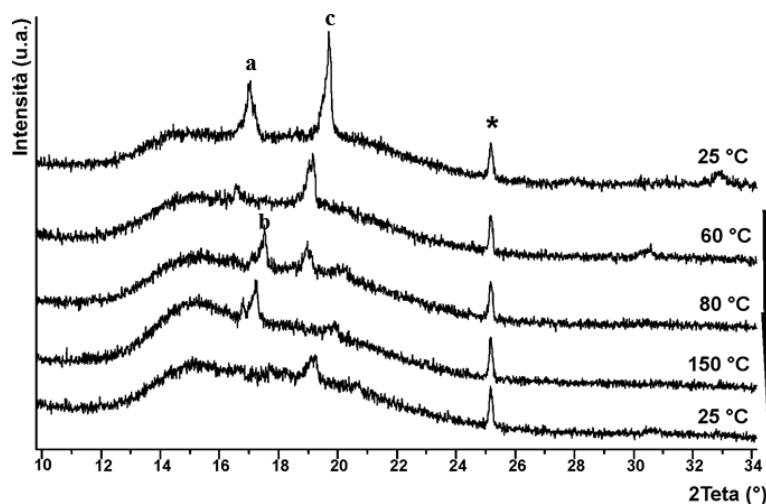
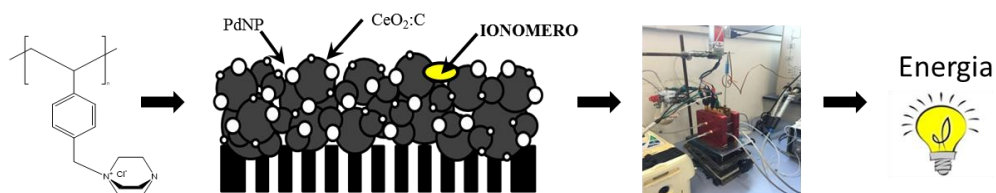


Figura 48: Diffrattogramma VBC 100-DABCO a diverse temperature. * Riflessi dovuti al portacampione

3.3.7 Caratterizzazione elettrochimica in cella completa

3.3.7.1 Curve di polarizzazione e di potenza

L'ultimo passaggio è stato quello della valutazione delle prestazioni della cella a combustibile alimentata a formiato, stavolta senza KOH, utilizzando un anodo, sempre costituito dal catalizzatore Pd/CeO₂:C, ma additivato con i nuovi ionomeri sintetizzati.



L'attività del catalizzatore Pd/CeO₂:C, miscelato con gli ionomeri VBC 50-DABCO, VBC 75-DABCO e VBC 100-DABCO, è stata quindi determinata tramite curve di polarizzazione (*Figura 49*) e di potenza (*Figura 50*) acquisite alla temperatura costante di 60 °C e con l'utilizzo dello stesso combustibile, 30 mL di soluzione acquosa di HCOOK 4M, privo di KOH.

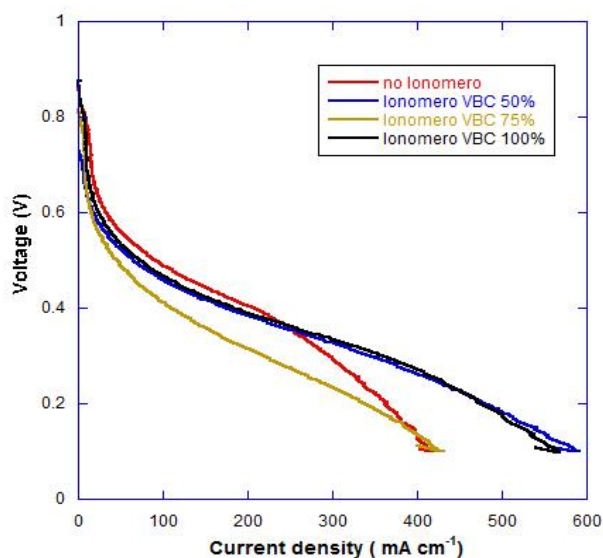


Figura 49: curve di polarizzazione di celle complete alimentate a formiato. Le misure sono state condotte alla temperatura costante di 60 °C in presenza di anodo Pd/CeO₂:C (2mg cm⁻² di Pd) additivato con gli ionomeri VBC 50-DABCO, VBC 75-DABCO e VBC 100-DABCO, con membrana a scambio anionico Tokuyama® A-201, e catodo FeCo/C

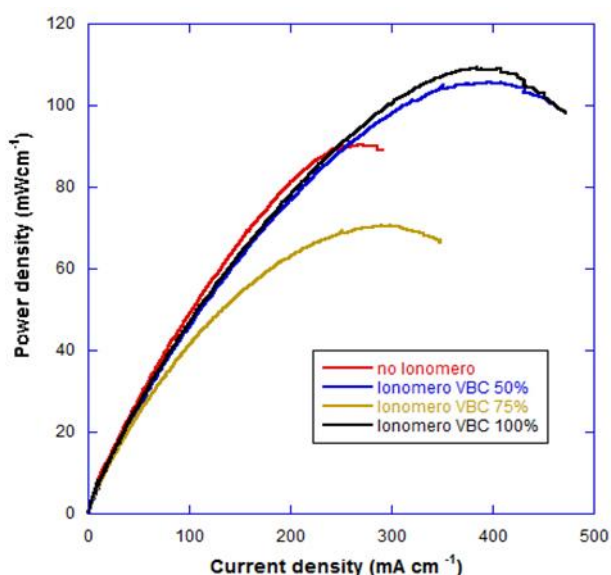


Figura 50: curve di potenza di celle complete alimentate a formiato. Le misure sono state condotte alla temperatura costante di 60 °C in presenza di anodo Pd/CeO₂:C (2mg cm⁻² di Pd) additivato con gli ionomeri VBC 50-DABCO, VBC 75-DABCO e VBC 100-DABCO, con membrana a scambio anionico Tokuyama® A-201, e catodo FeCo/C

È interessante notare come la densità di corrente (mA cm^{-2}) e di potenza (mW cm^{-2}) erogate siano maggiori in presenza di ionomero VBC 50-DABCO e VBC 100-DABCO, rispetto al sistema completamente privo di ionomero. I valori ottenuti sono riportati in *Tabella 18*.

Tabella 18: valori prestazionali di celle complete alimentate a formiato, con anodo in $\text{Pd/CeO}_2\text{:C}$ (2 mg cm^{-2} di Pd) additivato con gli ionomeri VBC 50-DABCO, VBC 75-DABCO e VBC 100-DABCO oppure privo di ionomero.

	No ionomero	Ionomero (VBC 50-DABCO)	Ionomero (VBC 75-DABCO)	Ionomero (VBC 100-DABCO)
Open circuit voltage (mV)	840	790	830	878
Maximum power density (mW cm^{-2})	89	105	70	109
Current density (at power density maximum) (mA cm^{-2})	304	398	290	385
Voltage (at power density maximum) (mV)	290	260	240	280

Il sistema catalitico con lo ionomero VBC 100-DABCO ha offerto i migliori risultati. Il valore di potenza erogata ha raggiunto i 109 mW cm^{-2} , rispetto a 89 mW cm^{-2} generati dal catalizzatore privo di ionomero. Seppur questo risultato sia inferiore ai 231 mW cm^{-2} ottenuti dal sistema precedentemente indagato (sezione 2.3.4.1, pagina 48), qui ci siamo completamente svincolati dall'elettrolita KOH, additivo necessario all'incremento delle cinetiche di reazione ma di non sostenibile utilizzo, dato il costo di produzione. Da sottolineare il peggioramento dei valori prestazionali in presenza dello ionomero VBC 75-DABCO, addirittura inferiori a quelli ottenuti dal sistema senza ionomero. La % di VBC quindi, nonchè di ammina sostituita all'interno dello ionomero, con conseguenti variazioni del grado di reticolazione e di struttura sembra influire moltissimo sull'attività catalitica. Evidentemente con una percentuale di VBC-DABCO di 75% nel copolimero il riarrangiamento strutturale peggiora la mobilità dell'elettrolita OH^- , che dal catodo arriva all'anodo (vedi reazioni sezione 1.2.3 a pagina 16), causando una caduta della curva di polarizzazione, ovvero una caduta di tensione o potenziale, e di potenza elettrica erogata. Questo è imputabile all'energia che il sistema necessita per il trasporto di massa, dal bulk della soluzione di combustibile verso la superficie attiva dell'elettrocatalizzatore, sul quale è depositato lo ionomero appunto. Tale ipotesi lascia

comunque aperta la strada all'investigazione della possibile relazione struttura-attività per sistemi elettrocatalitici additivati con co-polimeri a differenti composizioni molari di monomeri.

3.3.7.2 Curve cronopotenziometriche

I quattro elettrocatalizzatori (quello privo di ionomero, e quelli additivati con gli ionomeri VBC 50-DABCO VBC 75-DABCO VBC 100-DABCO) sono stati poi valutati in galvanostatica, andando a delineare il profilo del potenziale di cella e della sua variazione nel tempo ad un valore costante di corrente di 250 mA, impostato direttamente dallo strumento. Il valore del potenziale nel tempo ci consente di comprendere la stabilità e la durabilità del sistema. Esso dovrebbe, in linea teorica, rimanere quanto più prossimo possibile al valore massimo iniziale di "open circuit" (OCV). Questo starebbe a significare basse sovratensioni, che abbasserebbero il potenziale nel tempo, e quindi minori perdite energetiche. Come si può notare dalla *Figura 51* e dai relativi dati riportati in *Tabella 19*, la stabilità e la durabilità del sistema migliora all'aumentare della percentuale di VBC e quindi al grado di amminazione all'interno dello ionomero. Oltre alla durabilità, integrando la potenza ($V \cdot I$) nell'arco di tempo della misura si ottengono i valori di energia elettrica rilasciata dalla cella ($E = P \cdot t$) (kJ) e della relativa densità energetica (kJ mL^{-1}) del combustibile (sapendo che ogni prova è stata eseguita caricando direttamente in cella 30 mL di soluzione).

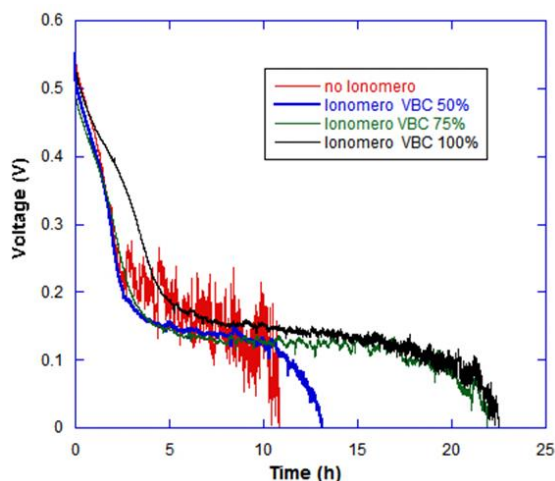


Figura 51: curve galvanostatiche, alla corrente costante di 250 mA, di celle complete alimentate a formiato 4M. Le misure sono state condotte alla temperatura costante di 60°C in presenza di anodo Pd/CeO₂:C (2mg cm⁻² di Pd) additivato con gli ionomeri VBC 50-DABCO, VBC 75-DABCO e VBC 100-DABCO), membrana a scambio anionico Tokuyama® A-201, e catodo in FeCo/C

Tabella 19: valori prestazionali ottenuti dalla prova in galvanostatica. Si riportano la durata, l'energia rilasciata (kJ) e la densità energetica (kJmL^{-1})

	<i>No ionomero</i>	<i>Ionomero (VBC 50%)</i>	<i>Ionomero (VBC 75%)</i>	<i>Ionomero (VBC 100%)</i>
Tempo	10h 49m	13h 9m	21h 52m	22h 28m
Energia scaricata(kJ)	2,1	2,1	2,9	3,6
Densità energetica(kJmL^{-1})	0,06	0,06	0,097	0,12

Le migliori prestazioni sono offerte dal catalizzatore miscelato con lo ionomero VBC 100-DABCO, il quale ha permesso di raddoppiare la durata del tempo in cui si eroga elettricità, 22 h 28 m, rispetto al sistema senza ionomero, 10 h 49m. Inoltre la quantità di energia scaricata per mL di combustibile adoperato viene anch'essa raddoppiata, $0,12 \text{ kJmL}^{-1}$ vs $0,06 \text{ kJmL}^{-1}$.

Dai valori di energia scaricata si ricava inoltre l'efficienza energetica globale (ϵ), nonché l'efficienza faradica (η) della cella, sezione 2.2.5.3. I dati ottenuti sono riportati in Tabella 20.

Tabella 20: valori prestazionali ottenuti dalla prova in galvanostatica. Si riportano l'efficienza faradica (η) della cella e l'efficienza energetica globale (ϵ)

	<i>No ionomero</i>	<i>Ionomero (VBC 50%)</i>	<i>Ionomero (VBC 75%)</i>	<i>Ionomero (VBC 100%)</i>
Efficienza faradica(%)	41	54	85	87
Efficienza energetica(%)	7	7	10	12

Se si analizzano i valori migliori, quelli ottenuti in presenza di catalizzatore additivato con lo ionomero VBC100-DABCO, si può sottolineare l'elevata efficienza del sistema nel consumare il combustibile rispetto al suo massimo teorico utilizzabile (87 % di efficienza faradica), nonché la buona efficienza nel convertire l'energia chimica racchiusa nel combustibile in energia elettrica rispetto a quella massima teoricamente trasformabile (12 % di efficienza energetica). Anche in questo caso sono degni di nota i parametri raddoppiati nei confronti del sistema privo di ionomero, seppur il valore di

efficienza energetica % sia inferiore (12 % vs 46%) rispetto al sistema precedentemente indagato (sezione 2.3.4.2, pagina 51), che prevedeva però oltre all'utilizzo di formiato (4M) anche quello della potassa (4M) come combustibile.

3.4 CONCLUSIONI

In questa parte del progetto di ricerca si è quindi proceduto alla sintesi e alla caratterizzazione di ionomeri quali additivi per l'elettrocatalizzatore anodico, sempre costituito da nanoparticelle di palladio deposte su un supporto conduttivo di carbonio e ceria, da utilizzare in pile a combustibile alimentate da una soluzione di formiato, priva di KOH. Il fine è stato quello di garantire una migliore mobilità alle specie elettrolitiche in soluzione, minimizzando così le resistenze e quindi le dissipazioni energetiche, incrementando di conseguenza la resa elettrica e l'efficienza della cella. In particolare la scelta dei monomeri *vinilbenzilcloruro* (VBC) e *4-fluorostirene* (4-FS) è risultata fondamentale, giacché ha permesso una facile ed efficiente co-polimerizzazione radicalica, che ha condotto alla sintesi di polimeri dalle volute composizioni molari dei suddetti monomeri (VBC 50%, VBC 75% e VBC 100%), composizioni confermate da analisi spettroscopica $^1\text{H-NMR}$. Inoltre la facile funzionalizzabilità del VBC ha permesso la sintesi dei corrispettivi ionomeri, tramite sostituzione nucleofila con la reattiva e stabile ammina terziaria *2,2,2-diazobiscicloottano* (DABCO). La quantitativa amminazione è stata indagata e confermata tramite analisi spettroscopica FT-IR. La caratterizzazione termica TGA ci ha permesso di dimostrare la stabilità del sistema alle temperature di esercizio delle nostre pile a combustibile DFFC (60°C), mentre le analisi a scansione calorimetrica differenziale (DSC) e di diffrazione a raggi X su polveri (XRPD) ci hanno consentito di affermare come l'amminazione abbia portato a riarrangiamenti strutturali, e ad una struttura più cristallina, probabilmente dovuta a reticolazioni, in grado di incidere sulla conducibilità dei nostri ionomeri all'interno della pila. I parametri prestazionali dei nuovi elettrocatalizzatori anodici, miscelati con gli ionomeri a differente composizione molare, sono stati quindi valutati in cella completa, tramite curve di polarizzazione, per comprendere la potenza elettrica erogabile. Il valore migliore (109 mWcm^{-2}) è stato ottenuto in presenza di ionomero VBC 100-DABCO. Avevamo osservato in precedenza che le nostre celle a combustibile erogavano comunque corrente in assenza di KOH, seppur con valori più bassi (89 mWcm^{-2} per una

soluzione HCOOK/KOH 4/0M *vs* i 260 mWcm⁻² per una soluzione HCOOK/KOH 4/4M). La scelta di una possibile ottimizzazione del comparto anodico tramite l'utilizzo di ionomeri sembra essere risultata vincente quindi, in quanto ha permesso l'incremento delle cinetiche di ossidazione pur senza l'impiego di potassa, additivo poco sostenibile per uno scale-up industriale. La giustezza di tale scelta è stata infine avvalorata dalle prove in galvanostatica, che hanno mostrato come la durabilità del sistema, altro parametro fondamentale ai fini della produzione industriale, raddoppi in presenza di ionomero VBC 100-DABCO (22 h 28 m, rispetto al sistema senza ionomero, 10 h 49m). Si è riscontrata inoltre una elevata efficienza nell'utilizzo del combustibile (faradica) (87% *vs* 47% in assenza di ionomero), nonché una buona efficienza nel convertire l'energia chimica racchiusa nel combustibile in energia elettrica (12 % di efficienza energetica *vs* 7 % in assenza di ionomero). Tutto ciò ci ha permesso di concludere che la decisione di servirci di ionomeri per l'ottimizzazione dei catalizzatori per pile a combustibile alimentate a formiato risulti essere una nuova e valida alternativa per lo sviluppo di questa tecnologia, sfruttabile ai fini dell'erogazione sostenibile di energia elettrica.

4 CONCLUSIONI FINALI

L'attività di ricerca descritta in questo lavoro di tesi ha riguardato lo studio di sintesi, caratterizzazione e prestazioni di nuovi elettrocatalizzatori anodici per celle a combustibile alimentate a formiato. In particolare, i punti chiave che riguardano il sistema da noi realizzato possono essere così schematizzati:

- i. Si è dimostrato che il ricorso alle *nanotecnologie* risulta essere fondamentale, dato che l'incremento dell'area superficiale del catalizzatore consente una riduzione del carico di metallo nobile palladio di circa il 50% rispetto all'attuale stato dell'arte (4 mg cm^{-2}) ^[66,67], andando ad abbassare quindi il costo del sistema. In ottica futura si potrebbe anche indagare come vari l'efficienza della pila in funzione delle dimensioni delle nanoparticelle stesse.
- ii. Si è dimostrato che l'utilizzo dell'*Ossido di Cerio* (CeO_2) in sistemi "*Pt-free*" consente un miglioramento delle prestazioni in cella, grazie ad una forte interazione con le nanoparticelle di palladio e ad un facilitato trasporto degli ioni ossidrilici, incrementando la cinetica di reazione di ossidazione anodica del combustibile formiato, aumentando il valore della corrente prodotta.
- iii. Si è dimostrato che l'utilizzo di *ionomeri* quali additivi all'elettrocatalizzatore anodico migliora la conducibilità elettrolitica, anche in assenza di KOH, il cui impiego porta sì a migliori prestazioni, ma incide fortemente sul costo globale, inficiando sul possibile scale-up di tale tecnologia. La facile funzionalizzabilità di questi ionomeri li rende inoltre versatili e sicuramente ottimizzabili. In ottica futura si potrebbe investigare come cambi l'efficienza di queste celle variando la scelta dei co-monomeri, della loro quantità % all'interno degli ionomeri sintetizzati, o semplicemente scegliendo altre ammine o molecole per la loro funzionalizzazione.
- iv. Si è dimostrato che il *formiato* è un combustibile molto efficiente per le pile a combustibile, poiché racchiude in sé i vantaggi di elevata densità energetica, di facilità nella sua ossidazione, specie in ambiente alcalino, e di relativa economicità e rinnovabilità.

L'insieme di tutti questi punti induce ad una prospettiva futura di sostenibilità, che riguarda tutti e tre i pilastri sui quali il concetto stesso si basa, quello sociale, quello economico, e quello ambientale. L'effettiva applicabilità di questi sistemi per l'erogazione di elettricità, soprattutto nel settore dell'energia portatile, potrebbe concretizzarsi qualora si procedesse verso ulteriori studi nonché ottimizzazioni. Sebbene i passi da compiere verso una possibile commercializzazione su grande scala siano ancora molti le premesse sono comunque reali ed evidenti.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] O. C. Onar, “*Alternative Energy in Power Electronics*”, Elsevier Inc., **2015**.
- [2] G. Dutton, M. Page, “*Prospect. Electr. Transp. Fuels to 2050*” **2008**, 347–370.
- [3] A. Lavacchi, H. A. Miller, F. Vizza, “*Nanotechnology in Electrocatalysis for Energy*”, **2013**.
- [4] U. Bardi, “*Energy Policy*” **2005**, 33, 53–61.
- [5] L. Chester, “*Energy Policy*”, **2010**, 38, 887-895.
- [6] M. J. Bambawale, B.K. Sovacool, “*Applied Energy*”, **2011**, 88, 1949–1956.
- [7] A. Löschel, U. Moslener, D.T.G Rubbelke, “*Energy Policy*”, **2010**, 38, 1665-1671.
- [8] B.K. Sovacool, I. Mukherjee, “*Conceptualizing and measuring energy security: A synthesized approach*”; *Energy*, **2011**, 36, 5343-5355.
- [9] B.K. Sovacool, I. Mukherjee, I. M Drupady, A. L. D’Agostino, “*Energy*”, **2011**, 36, 5846-5853.
- [10] C. Karakosta, H. Doukas, J. Psarras, “*Renewable and Sustainable Energy Reviews*”, **2010**, 14, 1546.
- [11] R. Korhonen, “*Environmental Science Policy*”, **1999**, 2, 381.
- [12] H. Lund, “*Energy*”, **2006**, 31, 2325.
- [13] B. Metz, “*Climate Policy*”, **2002**, 2, 211.
- [14] A. Najam, “*Climate Policy*”, **2003**, 3, S9.
- [15] A., G., “*Climate Change Models*” , **2008**, 603.
- [16] I. Dincer, “*Energy Policy*”, **1999**, 27, 845–854.
- [17] Y. H. Cheng, H. P. Chang, C. J. Hsieh, “*Atmos. Environ.*”; **2011**, 45, 2034–2042.
- [18] J. Robinson, “*Ecological Economics*”, **2004**, 48, 369.
- [19] N. L. Panwara, S. C. Kaushikb, S. Kotharia, “*Renewable and Sustainable Energy Reviews*”, **2011**, 15, 1513–1524.
- [20] R. Baños, F. Manzano-Agugliaro, F. G. Montoya, C. Gil, A. Alcayde, J. Gómez, “*Renewable and Sustainable Energy Reviews*”, **2011**, 15, 1753–1766.

- [21] H. Lund, “*Energy*”, **2006**, 31, 1989–1996.
- [22] R. Korhonen, I. Savolainen, “*Environ. Sci. Policy*”, **1999**, 2, 381–388.
- [23] J. Corfee, M. Noreen Beg, O. Davidson, Y. Afrane-Okesse, F. Denton, L. Tyani, Y. Sokona, J. P. Thomas, “*Clim. Policy*”, **2002**, 2, 1873–1884.
- [24] C. Bright, L. Starke, G. Gardner, “*State of the world*”, **2003**, 85–109.
- [25] Y. X. Chen, A. Lavacchi, H.A. Miller, M. Bevilacqua, J. Filippi, M. Innocenti, A. Marchionni, W. Oberhauser, L. Wang, F. Vizza, “*Nat. Commun.*”, **2014**, 5, 4036.
- [26] T. Smolinka, E. T. Ojong, “*Hydrogen Production from Renewable Energies - Electrolyzer Technologies*”, **2015**, 103–128.
- [27] P. Kruger, “*International Journal of Hydrogen Energy*”, **2001**, 26, 1137.
- [28] T. Wildbanks, “*Climate Policy*”, **2003**, 3, S147.
- [29] M. Momirlan, “*Renewable and Sustainable Energy Reviews*”, **1999**, 3, 219.
- [30] D. Pimentel, “*Encycl. Phys. Sci. Technol.*”, **2001**, 159–171.
- [31] M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau, “*ChemSusChem*”, **2012**, 5, 2106–2124.
- [32] Verdantix, “*The Future of Energy Management*”, **2012**.
- [33] M. K. Heun, M. de Wit, “*Energy Policy*”, **2012**, 40, 147.
- [34] [http://www.chemplan.biz/\(X\(1\)S\(r05csalpuogmwlo1c3mrhj4g\)\)/chemplan_demo/sample_reports/Formic_Acid_Profile.pdf](http://www.chemplan.biz/(X(1)S(r05csalpuogmwlo1c3mrhj4g))/chemplan_demo/sample_reports/Formic_Acid_Profile.pdf)
- [35] Gabriele Centi, Siglinda Perathoner, “*Catalysis Today*”, **2009**, 148, 191–205.
- [36] Wei Wang, Shengping Wang, Xinbin Ma, Jinlong Gong, “*Chem. Soc. Rev.*”, **2011**, 40, 3703–3727.
- [37] http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/brand/FORMIC_ACID
- [38] <http://www.icis.com/resources/news/2006/07/26/2015258/chemical-profile-formic-acid/>
- [39] V.S. Bagotsky, “*ECS Wiley*”, **2009**.
- [40] S.W. Cha, R. O'hayre, W. Colella, F.B. Prinz, “*Wiley*”, **2006**.
- [41] G. Hoogers, “*CRC Press*”, **2003**.
- [42] J. Andújar, F. Segura, “*Renewable and Sustainable Energy Reviews*”, **2009**, 13, 2309.

- [43] P. Kurzweil, "*Fuel Cells*", **2009**, 579.
- [44] M.M. Mench, "Wiley", **2008**.
- [45] <http://www.las.provincia.venezia.it/discscien/chimica/iperfuelcell/caratteristichefuelcell.htm>
- [46] M. Innocenti, V. Bambagioni, C. Bianchini, J. Filippi, A. Lavacchi, A. Marchionni, F. Vizza, Y. Chen, W. Oberhauser; "*Unravelling the effects of ceria co-support in enhancing the activity of Pd electrocatalysts for ethanol oxidation in passive and active direct alcohol fuel cells*"; *Energy & Environmental Science*
- [47] V. Bambagioni, L. Wang, M. Bevilacqua, C. Bianchini, J. Filippi, A. Lavacchi, F. Vizza, X. Fang, P.K. Shen, "*Journal of Power Source*", **2010**, 195, 8036-8043.
- [48] V. Bambagioni, S.P. Annen, M. Bevilacqua, J. Filippi, A. Marchionni, W. Oberhauser, H. Schonberg, F. Vizza, C. Bianchini, H. Grutmacher, "*Angewandte Chemie International Edition*", **2010**, 49, 7229-7233.
- [49] T.S. Zhao, Z.X. Liang, J.B. Xu, L.D. Zhu, "*Electrochimica Acta*", **2009**, 54, 2203-2208.
- [50] P.K. Shen, C. Xu, Y. Liu; "*Journal of Power Source*", **2007**, 164, 527-531.
- [51] C. Xu, P.K. Shen, "*Electrochemistry Communications*", **2006**, 8, 184-188.
- [52] R. Behm, Z. Jusyz, "*Journal of Power Sources*", **2006**, 154, 327.
- [53] S. Mahapatra, A. Dutta, J. Datta, "*Electrochimica Acta*", **2010**, 55, 9097.
- [54] E. Antolini, E. R. Gonzales, "*Journal of Power Sources*", **2010**, 195, 3431-3450.
- [55] F. Bidault, D. J. L. Brett, P. H. Middleton, N. P. Brandon, "*Journal of Power Sources*", **2009**, 187, 39-48.
- [56] Amy M. Bartrom, John L. Haan, "*Journal of Power Sources*", **2012**, 214, 68-74.
- [57] K. Scott, W. M. Taama, P. Argyropoulos, "*Journal of Membrane Science*"; **2000**, 171, 119-130.
- [58] X. Wang, J. P. McClure, P. S. Fedkiw; "*Electrochim. Acta*", **2012**, 79, 126-132.
- [59] V. Bambagioni, C. Bianchini, Y. Chen, J. Filippi, P. Fornasiero, M. Innocenti, A. Lavacchi, A. Marchionni, W. Oberhauser, F. Vizza, "*Energy Efficiency Enhancement of Ethanol Electrooxidation on Pd-CeO₂/C in Passive and Active Polymer Electrolyte-Membrane Fuel Cells*"; **2012**, 1266-1273.

- [60] G. Lalande, M. Ladoucer, D. Guay, J.P. Dodelet, L. Dignard-Bailey, M.L. Trudeau, R. Schultz, “*Journal of Electrochemical Society*”; **1993**, 140, 1974-1981.
- [61] M. Bevilacqua, V. Bambagioni, C. Bianchini, J. Filippi, A. Marchionni, F. Vizza, A. Lavacchi, S. Moneti, W. Oberhauser, R. Psaro, V. Dal Santo, A. Gallo, S. Recchia, L. Sordelli, “*Journal of Power Source*”, **2011**, 196, 2519-2529.
- [62] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/pem/pemmain.htm#hist>
- [63] <http://www.fuelcells.it/cap3.htm>
- [64] E. Agel, J. Bouet, J.F Fauvarque, “*Journal of Power Sources*”, **2001**, 101, 267–274.
- [65] Tien Q. Nguyen, Daniel Minami, Chau Hua, Austin Miller, Kevin Tran and John L. Haan, “*J. Fuel Cell Sci. Technol.*”, **2015**,12, 014501.
- [66] L.Q. Wang, M. Bellini, J. Filippi, M. Folliero, A. Lavacchi, M. Innocenti, A. Marchionni, H.A. Miller, F. Vizza, “*Applied Energy*”, **2016**, 175, 479–487.
- [67] A.M. Bartrom, J. Ta, T.Q. Nguyen, J. Her, A. Donovan, J.L. Haan, “*J Power Sources*”, **2013**, 229, 234-238.
- [68] X.M. Chen, G.H. Wu, J.M. Chen, X. Chen, Z.X. Xie, X.R. Wang, “*J Am Chem Soc*”, **2011**, 133, 3693-3695.
- [69] X.G. Wang, W.M. Wang, Z. Qi, C.C. Zhao, H. Ji, Z.H. Zhang, “*Electrochem Commun.*”, **2009**, 11, 1896-1899.
- [70] Z.L. Liu, L. Hong, M.P. Tham, T.H. Lim, H.X. Jiang, “*J Power Sources*”, **2006**, 161, 831-835.
- [71] V. Bambagioni, C. Bianchini, J. Filippi, A. Lavacchi, W. Oberhauser, A. Marchionni, S. Moneti, F. Vizza, R. Psaro, V. Dal Santo, A. Gallo, S. Recchia, L. Sordelli, “*J Power Sources*”, **2011**, 196, 2519-2529.
- [72] C.W.B. Bezerra, L. Zhang, K.C. Lee, H.S. Liu, A.L.B. Marques, E.P. Marques, H.J. Wang, J.J. Zhang, “*Electrochim Acta*”, **2008**, 53, 4937-4951.
- [73] Jimmy John, Hongsen Wang, Eric D. Rus, and Héctor D. Abruña, “*J. Phys. Chem*”, **2012**, 116, 5810–5820.
- [74] jungbluth-2007-17_Bioenergy.pdf
- [75] V. Bagotsy, “*Fuel Cells Problems and Solutions*”, **2009**.
- [76] “*Fuel Cell Handbook*”, US-DOE, sixth edition, **2002**.

- [77] J. O'M. Bockris, K. N. Reddy Amulya, “*Modern electrochemistry: Electrodics in chemistry, engineering, biology, and environmental science*”, **2004**.
- [78] L. Ding, Q. Xin, X. J. Zhou, J. L. Qiao, H. Li, H. J. Wang, “*Appl. Electrochem.*”; **2013**, 43, 43–51.
- [79] H. A. Miller, M. Bevilacqua, J. Filippi, A. Lavacchi, A. Marchionni, M. Marelli, S. Moneti, W. Oberhauser, E. Vesselli, M. Innocenti, et al., “*J. Mater. Chem.*”, **2013**, 1, 13337–13347.
- [80] J. S. Guo, J. Zhou, D. Chu, R. R. Chen, “*J. Phys. Chem.*”, **2013**, 117, 4006–4017.
- [81] K. P. Gong, F. Du, Z. H. Xia, M. Durstock, L. M. Dai, “*Science*”, **2009**, 323, 760–764.
- [82] Z. C. Wang, L. Xin, X. S. Zhao, Y. Qiu, Z. Y. Zhang, O. A. Baturina, W. Z. Li, “*Renew. Energ.*”, **2014**, 62, 556–562.
- [83] S. Maheswari, P. Sridhar, S. Pitchumani, “*Electrocatalysis*”, **2012**, 3, 13–21.
- [84] L. Wang, V. Bambagioni, M. Bevilacqua, C. Bianchini, J. Filippi, A. Lavacchi, A. Marchionni, F. Vizza, X. Fang, P. K. Shen, “*Journal of Power Sources*”, **2010**, 195, 8036–8043.
- [85] A. Trovarelli, “*Catalytic Science Series*”, **2002**, 2.
- [86] S. C. Singhal, K. Kendall, “*Elsevier Advanced Technology*”, **2003**.
- [87] Oh Sh., Hoflund GB. ; “*J. Phys. Chem. A*”, **2006**, 110, 7609–13.
- [88] A. Bensalem, F. B. Verduraz, “*React.Kinet.Catal.Lett.*”, **1997**, 60 , 71–77.
- [89] A. M. Scibioh, S. K. Kim, E. A. Cho, T. H. Lim, S. A. Hong, H. Y. Ha, “*Applied Catalysis B: Environmental*”, **2008**, 84, 773–782.
- [90] H. Xu, X. Hou, “*International Journal of Hydrogen Energy*” **2007**, 32, 4397–4401.
- [91] Y. Zhao, F. Wang, J. Tian, X. Yang, Lu. Zhan, “*Electrochimica Acta*”, **2010**, 55, 8998–9003.
- [92] S. Y. Huang, C. M. Chang, C. T. Yeh, “*Journal of Catalysis*”, **2006**, 241, 400–406.
- [93] L. C. Campos, C. Rolda, M. Aponte, Y. Ishikawa, C. R. Cabrera, “*Journal of Electroanalytical Chemistry*”, **2005**, 581, 206–215.

- [94] M. Piana, M. Boccia, A. Filpi, E. Flammia, H. A. Miller, M. Orsini, F. Salusti, S. Santiccioli, F. Ciardelli, A. Pucci, "*J. Power Sources*", **2010**, 195, 5875–5881.
- [95] M. Grden, M. Lukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwinski, "*Electrochim. Acta*", **2008**, 53, 7583–7598.
- [96] M. L. Toebe, J. A. van Dillen, Y. P. de Jong, "*J. Mol. Catal. A- Chem.*", **2001**, 173, 75–98.
- [97] W. J. Shen, Y. Matsumura, "*J. Mol. Catal. A- Chem.*", **2000**, 153, 165–168.
- [98] C. Lucks, A. Rossberg, S. Tsushima, H. Foerstendorf, K. Fahmy, G. Bernhard, "*Dalton Trans*", **2013**, 42, 13584–9.
- [99] M. Faraj, M. Boccia, H. A. Miller, F. Martini, S. Borsacchi, M. Geppi, A. Pucci, "*International journal of hydrogen energy*", **2012**, 37, 14992-15002.
- [100] T. Kelen, F. Tudos, "*Journal of Macromolecular Science, Chemistry*", **1975**, A9, 1-27.
- [101] T. Y. Zhou, Y. L. Song, J. M Hong, X. Q. Xin, "*Nanotechnology*", **2005**, 16, 536-541.
- [102] Wangting Lu, Geng Zhang, Jin Li, Jinkai Hao, Feng Wei, Wenhui Li, Jiying Zhang, Zhi-Gang Shao, Baolian Yi, "*Journal of Power Sources*", **2015**, 296, 204-214.
- [103] "*Handbook of polymer Science and technology*", **1989**, 1, 317.
- [104] L. Wang, A. Lavacchi, M. Bellini, F. D'Acapito, FD Benedetto, M. Innocenti et al., "*Deactivation of palladium electrocatalysts for alcohols oxidation in basic electrolytes*", "*Electrochim Acta*", **2015**.
- [105] M. Guaita, F. Ciardelli, F. La Mantia, E. Pedemonte, "*Fondamenti di Scienza dei polimeri*", AIM, **2006**, 15.1.
- [106] M. Guaita, F. Ciardelli, F. La Mantia, E. Pedemonte, "*Fondamenti di Scienza dei polimeri*", AIM, **2006**, 15.1, 611.
- [107] M. Guaita, F. Ciardelli, F. La Mantia, E. Pedemonte, "*Fondamenti di Scienza dei polimeri*", AIM; **2006**, 17.7, 830-832.

RINGRAZIAMENTI

Eccomi infine alla scrittura di quella che è forse la parte più difficile di tutto il lavoro di tesi, quella in cui, non solo si esprime gratitudine nei confronti delle persone care, ma si ripercorre con la mente, in un tempo brevissimo, quelli che sono stati i momenti, le circostanze, gli stati d'animo, che hanno, nel bene e nel male, accompagnato questo lungo, faticoso, ma anche affascinante e gratificante percorso. Ho infatti compreso ancor più a fondo la mia passione per questa disciplina, facendo mente locale ai vari sacrifici fatti per poterla coltivare, come il dover viaggiare ogni giorno da Firenze a Pisa per raggiungere la Facoltà. La determinazione che ci è voluta nel perseguire gli obiettivi prefissati è stata sempre forte, e di questo ne sono contento. Ma senza dubbio da sola non basta. Infatti è sempre stato necessario il sostegno della famiglia, degli amici e delle persone vicine, che sono riusciti a spronarmi, supportarmi, consigliarmi e alleggerirmi, grazie a parole opportune e ai bei momenti trascorsi assieme.

Ripensando a questi due splendidi anni di specializzazione, il primo pensiero va al gruppo dei ragazzi "pisani", del quale nessuno è di Pisa fra l'altro, con cui ho condiviso sia la realtà didattica che quella extra-scolastica. Un pensiero speciale lo rivolgo alla nostra cara amica Sara.

Un sentito ringraziamento va ai ragazzi del tirocinio pisano, in particolar modo a Pierpaolo e Irene, che hanno saputo consigliarmi e aiutarmi in laboratorio, soprattutto in situazioni in cui ero poco pratico.

E come non ringraziare i ragazzi dell'ICCOM di Sesto F.no, la mitica squadra del Dott. Francesco Vizza, che mi ha saputo consigliare e aiutare durante tutto il periodo di tirocinio. Ricorderò sempre la disponibilità di ognuno, Andrea, Werner, Gabriele, Jonathan, le due Marie, la bionda e la mora, e Marco, che hanno saputo aiutarmi e guidarmi in un mondo affascinante e per me del tutto nuovo. Di voi tutti ricorderò la capacità di conciliare l'impegno e la serietà lavorativa alla semplicità, la leggerezza e la simpatia nell'affrontare discorsi e argomenti che esulano completamente dall'attività professionale.

Un grazie speciale a Hamish, mio relatore esterno, che mi ha affiancato e aiutato per tutto il tempo, e con il quale sono riuscito a instaurare un bel rapporto di amicizia oltre che professionale.

Ringrazio inoltre la Prof.ssa Funaioli, mia controrelatrice, per la disponibilità e pazienza dimostrata nei miei confronti.

Il più vivo ringraziamento va al mio relatore, il Prof. Pucci, sempre reperibile, gentile, appropriato e competente nel sostenermi, guidarmi e aiutarmi sia durante i giorni trascorsi presso il suo laboratorio, che nella stesura di questo lavoro di tesi.

Un profondo ringraziamento a tutti gli amici, gli storici ed i nuovi, la cui lista sarebbe troppo lunga da poter essere riportata in queste ultime righe dell'elaborato. Nessuno si senta però escluso, dato che tutti, chi più chi meno, avete contribuito a rendere speciale questo tempo trascorso insieme.

Un grazie di cuore, infine, alla mia famiglia, che mi ha sempre sostenuto, dalla quale continuo ancora ad apprendere, perché non si finisce mai di imparare.

E non mi sono scordato di te, che vivi con me ogni giorno la nostra quotidianità. Insieme stiamo crescendo, maturando, e non finirò mai di ringraziarti per i momenti che abbiamo trascorso insieme, per le situazioni che stiamo ora vivendo e per le avventure future che ancora ci aspettano. Grazie di cuore.